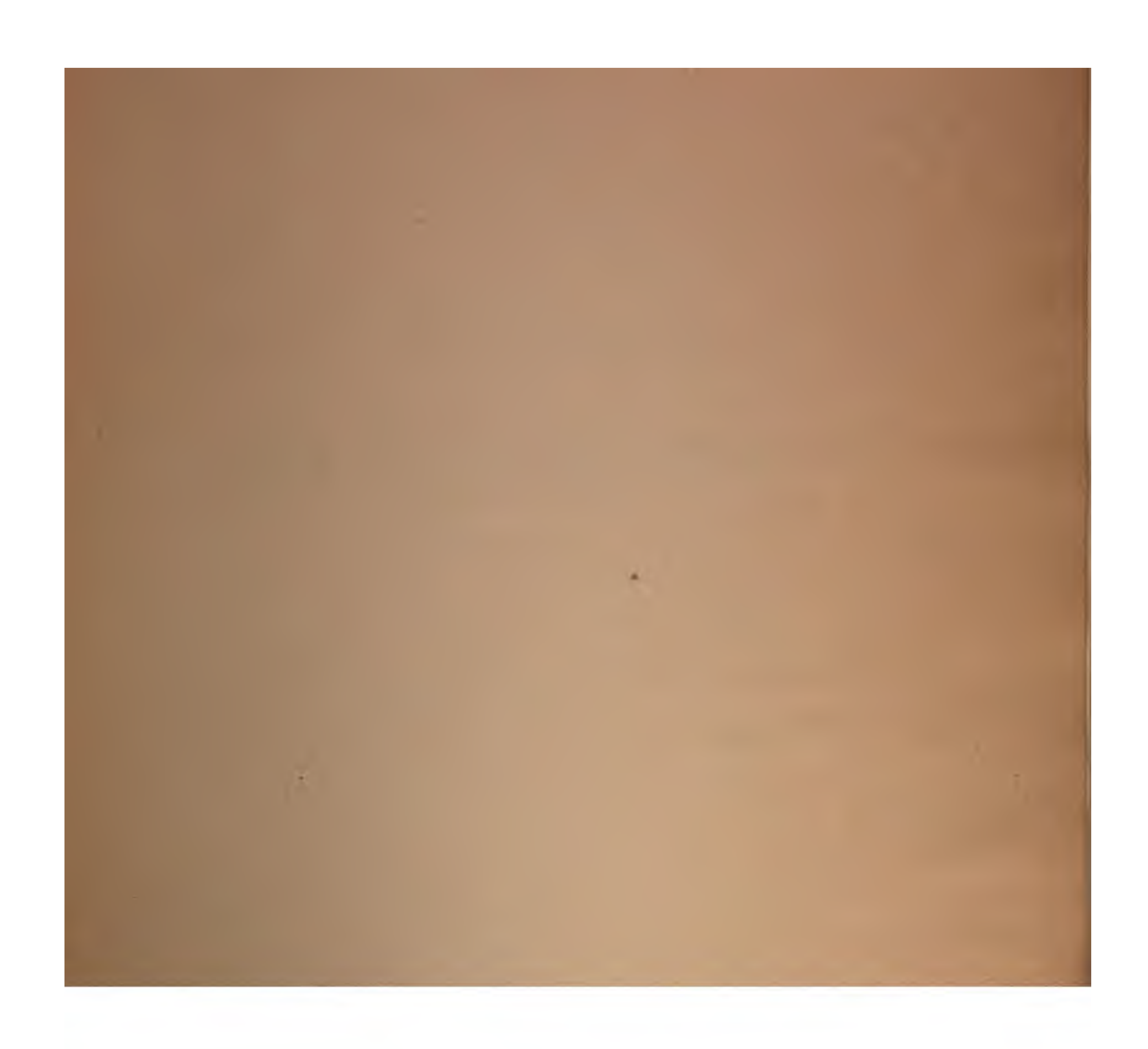


LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
2 45 0382 8824


LANE
MEDICAL
LIBRARY
SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
1885
Gift
Stanford Library





HISTOIRE

DE LA CHIMIE

DU MÊME AUTEUR

A LA MÊME LIBRAIRIE

ANALYSE CHIMIQUE DES SUBSTANCES COMMERCIALES, MINÉRALES ET ORGANIQUES. 1 vol. gr. in-8° d'environ 1,000 pages, avec figures dans le texte. . . . 20 fr.

AIDE-MÉMOIRE DU CHIMISTE. Chimie organique et chimie inorganique. — Documents chimiques, documents physiques, documents minéralogiques, documents mathématiques. 1 volume in-18 relié en maroquin contenant environ 1.000 pages, avec figures dans le texte . . . . 15 fr.

TRAITÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE, ANALYTIQUE ET APPLIQUÉE. 4 volumes grand in-8° formant 2.200 pages, avec 800 figures dans le texte. . . . . 48 fr.

TRAITÉ DE MINÉRALOGIE APPLIQUÉE AUX ARTS, A L'INDUSTRIE, AU COMMERCE ET A L'AGRICULTURE. 1 volume grand in-8° de 900 pages, avec 470 figures dans le texte. . . . . 20 fr.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

HISTOIRE

DE

LA CHIMIE

PAR

RAOUL JAGNAUX

INGÉNIEUR,

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA MAISON D'ÉDUCATION DE LA LÉGION D'HONNEUR

DE SAINT-DENIS

« *La Chimie est une science française. Elle fut constituée par Lavoisier d'immortelle mémoire.* »

WURTZ.

TOME PREMIER

1re PARTIE. — HISTOIRE DES GRANDES LOIS CHIMIQUES

2e PARTIE. — HISTOIRE DES MÉTALLOÏDES ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, BAUDRY ET Cie, ÉDITEURS

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

MÊME MAISON A LIÈGE, 7, RUE DES DOMINICAINS

1891

A

M. LE GÉNÉRAL FÉVRIER

GRAND CHANCELIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage très respectueux.

PRÉFACE

« *La chimie est une science française. Elle fut constituée par Lavoisier d'immortelle mémoire* ». Tel est le début de l'*Histoire des doctrines chimiques* écrite par Wurtz.

Ces deux petites phrases ont eu le don de soulever des tempêtes chez nos voisins, surtout chez ceux d'outre-Rhin. Un chimiste allemand, dont il est inutile de rappeler le nom, a essayé de démontrer, dans un article du *Journal für praktische chemie*, que Lavoisier n'avait été « qu'un *amateur*, qu'un *dilettante* » — « Quand on s'occupe de l'histoire de la chimie, lit-on dans cette diatribe, on est tout surpris et douloureusement affecté de trouver dans l'ouvrage de Kopp la preuve convaincante que Lavoisier, pour qui, à notre entrée dans la carrière, on nous avait habitué à une extrême vénération, s'est approprié toute une série de découvertes appartenant à d'autres ».

Ainsi Lavoisier n'a rien fait pour la chimie ; il s'est simplement approprié les travaux de Stahl, de Priestley, de Cavendish, de Schéele, de Bergman, etc. ! Et les chimistes français, la plupart grands admirateurs de Lavoisier,sont accusés par l'écrivain allemand d'avoir ratifié le larcin de Lavoisier. De sorte que, si au XVIII[e] siècle Lavoisier n'était pas né, la science n'y aurait rien perdu ; peut-être même y aurait-elle gagné, car les Français, au lieu de faire graviter toute la chimie autour du nom de ce médiocre savant, de ce *dilettante*, eussent reconnu avec plus de justice que la chimie est une science éminemment étrangère à leur contrée, qu'elle est d'origine anglaise, suédoise, etc., mais surtout allemande. Lavoisier n'est apparu que pour nous fausser les idées !

Je me permettrai cependant de demander très respectueusement à l'écrivain allemand le nom du chimiste qui a fondé les grandes théories chimiques encore aujourd'hui admises, qui a réformé les principes et le langage de la chimie.

Est-ce Stahl, l'inventeur du phlogistique ?

Est-ce Priestley? Est-ce Schéele? Est-ce Bergman ? Mais ces trois derniers sont morts dans l'impénitence finale, fidèles, malgré toutes les découvertes de Lavoisier, à la théorie allemande et nuageuse du phlogistique !

Cependant une chimie scientifique existe depuis l'apparition de Lavoisier.

Si elle n'est pas due à ses contemporains, à qui donc faut-il reporter l'honneur de sa création ? Est-ce que du jour où fut publié le *Traité de chimie* de Lavoisier, la science ne fut pas totalement transformée? « La chimie, disait Lagrange, est devenue claire comme l'algèbre ».

M. Grimaux, qui connaît vraisemblablement beaucoup mieux les œuvres de Lavoisier que l'écrivain allemand, apprécie ainsi l'ouvrage du chimiste français : « Le *Traité élémentaire de chimie* marque la séparation définitive entre la chimie de Stahl et la chimie actuelle. Ecrit moins de vingt ans après le livre de Baumé, il en diffère tellement par les idées et le langage chimique qu'il semble qu'un siècle se soit écoulé entre les deux ; à peine aujourd'hui pouvons-nous lire l'ouvrage de Baumé, il nous est étranger par ses théories surannées, la forme de son raisonnement, sa nomenclature, sa classification, tandis que le traité de Lavoisier nous semble écrit d'hier ; il est notre contemporain. »

Lavoisier a-t-il eu des collaborateurs? Mais certainement ; seulement ils étaient tous français. Citons, parmi les plus connus, Berthollet, Guyton-Morveau, Fourcroy, Laplace, Meusnier, etc.

La chimie scientifique est donc, dans ses grandes lignes, une science française. C'est pour le démontrer que le présent ouvrage a été écrit.

J'ai fait tous mes efforts pour être impartial ; j'espère y avoir réussi. La science française est, en effet, assez riche en découvertes de toute sorte, pour reconnaître hautement les pierres apportées à la construction de l'édifice par des mains étrangères, sans chercher, comme on l'en accuse bien à tort, de vouloir les démarquer et se les approprier.

J'aurais pu paraître avoir accompli un travail personnel beaucoup plus considérable, en *arrangeant* le texte des auteurs cités dans cet ouvrage ; mais j'ai pensé qu'il était plus intéressant de transcrire fidèlement les passages principaux de leurs *Mémoires*. On ne m'accusera pas ainsi d'avoir altéré les textes en faveur de ma thèse.

Le lecteur n'y perdra rien ; au lieu de ma prose, il trouvera souvent celle d'illustres maîtres, qu'il sera bien aise de lire et de connaître.

Cette méthode lui offrira, en outre, l'avantage de posséder, dans ces deux volumes, une petite bibliothèque historique contenant les passages les plus saillants des *Mémoires* que l'on trouve si souvent cités dans la littérature scientifique, et, faut-il l'avouer, que l'on connaît trop peu. Disséminés dans des recueils scientifiques déjà anciens, dans certains volumes devenus très-rares aujourd'hui, dans les *Annales de Chimie et*

de Physique, etc. ; ils ne sont pas, en effet, toujours faciles à consulter, si l'on n'a pas sous la main ces grandes collections.

Je terminerai en disant de cet ouvrage, ce que Montaigne disait de ses *Essays* en les présentant au public : « *Ceci est un livre de bonne foy* ».

J'espère qu'après lecture faite, on sera de mon avis.

L'*Histoire de la Chimie* est divisée en quatre parties.

La première partie traite de l'*Histoire des grandes théories chimiques* (atomisme, unité de la matière, grandes lois chimiques, théorie des équivalents, etc.) ; la seconde comprend l'*Histoire des métalloïdes* et de *leurs principaux composés*.

Ces deux parties forment le premier volume.

Dans la troisième partie se trouve l'*Histoire des métaux* et *de leurs principaux composés*. Enfin l'*Histoire de la chimie organique* fait le sujet de la quatrième partie.

Ces deux dernières parties composent le deuxième volume de l'ouvrage.

C'est avec intention que je n'ai pas parlé des *substances albuminoïdes* ; ces corps appartenant à la chimie biologique, leur historique ne doit être traité, à mon avis, que dans une histoire spéciale de cette partie très intéressante de la chimie. Peut être un jour compléterai-je le présent ouvrage en y ajoutant l'*Histoire de la chimie biologique*.

Paris le 15 décembre 1890.

R. JAGNAUX.

Cependant une chimie scientifique existe depuis l'apparition de I voisier.

Si elle n'est pas due à ses contemporains, à qui donc faut-il repor l'honneur de sa création ? Est-ce que du jour où fut publié le *Traité chimie* de Lavoisier, la science ne fut pas totalement transformé « La chimie, disait Lagrange, est devenue claire comme l'algèbre ».

M. Grimaux, qui connaît vraisemblablement beaucoup mieux les œ vres de Lavoisier que l'écrivain allemand, apprécie ainsi l'ouvrage chimiste français : « Le *Traité élémentaire de chimie* marque la sé ration définitive entre la chimie de Stahl et la chimie actuelle. Ec moins de vingt ans après le livre de Baumé, il en diffère tellement p les idées et le langage chimique qu'il semble qu'un siècle se soit écou entre les deux ; à peine aujourd'hui pouvons-nous lire l'ouvrage Baumé, il nous est étranger par ses théories surannées, la forme son raisonnement, sa nomenclature, sa classification, tandis que traité de Lavoisier nous semble écrit d'hier ; il est notre contemp rain. »

Lavoisier a-t-il eu des collaborateurs ? Mais certainement ; seulem ils étaient tous français. Citons, parmi les plus connus, Berthollet, Gu ton-Morveau, Fourcroy, Laplace, Meusnier, etc.

La chimie scientifique est donc, dans ses grandes lignes, une scier française. C'est pour le démontrer que le présent ouvrage a été éc

J'ai fait tous mes efforts pour être impartial ; j'espère y avoir réus La science française est, en effet, assez riche en découvertes de to sorte, pour reconnaître hautement les pierres apportées à la constr tion de l'édifice par des mains étrangères, sans chercher, comme l'en accuse bien à tort, de vouloir les démarquer et se les appropri

J'aurais pu paraître avoir accompli un travail personnel beauco plus considérable, en *arrangeant* le texte des auteurs cités dans ouvrage ; mais j'ai pensé qu'il était plus intéressant de transcrire fic lement les passages principaux de leurs *Mémoires*. On ne m'accuse pas ainsi d'avoir altéré les textes en faveur de ma thèse.

Le lecteur n'y perdra rien ; au lieu de ma prose, il trouvera souve celle d'illustres maîtres, qu'il sera bien aise de lire et de connaître.

Cette méthode lui offrira, en outre, l'avantage de posséder, dans c deux volumes, une petite bibliothèque historique contenant les passag les plus saillants des *Mémoires* que l'on trouve si souvent cités dans littérature scientifique, et, faut-il l'avouer, que l'on connaît trop pe Disséminés dans des recueils scientifiques déjà anciens, dans certai volumes devenus très-rares aujourd'hui, dans les *Annales de Chimie*

de Physique, etc. ; ils ne sont pas, en effet, toujours faciles à consulter, si l'on n'a pas sous la main ces grandes collections.

Je terminerai en disant de cet ouvrage, ce que Montaigne disait de ses *Essays* en les présentant au public : « *Ceci est un livre de bonne foy* ».

J'espère qu'après lecture faite, on sera de mon avis.

L'*Histoire de la Chimie* est divisée en quatre parties.

La première partie traite de l'*Histoire des grandes théories chimiques* (atomisme, unité de la matière, grandes lois chimiques, théorie des équivalents, etc.) ; la seconde comprend l'*Histoire des métalloïdes* et de *leurs principaux composés*.

Ces deux parties forment le premier volume.

Dans la troisième partie se trouve l'*Histoire des métaux* et *de leurs principaux composés*. Enfin l'*Histoire de la chimie organique* fait le sujet de la quatrième partie.

Ces deux dernières parties composent le deuxième volume de l'ouvrage.

C'est avec intention que je n'ai pas parlé des *substances albuminoïdes* ; ces corps appartenant à la chimie biologique, leur historique ne doit être traité, à mon avis, que dans une histoire spéciale de cette partie très intéressante de la chimie. Peut être un jour compléterai-je le présent ouvrage en y ajoutant l'*Histoire de la chimie biologique*.

Paris le 15 décembre 1890.

R. JAGNAUX.

Cependant une chimie scientifique existe depuis l'apparition de Lavoisier.

Si elle n'est pas due à ses contemporains, à qui donc faut-il reporter l'honneur de sa création ? Est-ce que du jour où fut publié le *Traité de chimie* de Lavoisier, la science ne fut pas totalement transformée? « La chimie, disait Lagrange, est devenue claire comme l'algèbre ».

M. Grimaux, qui connaît vraisemblablement beaucoup mieux les œuvres de Lavoisier que l'écrivain allemand, apprécie ainsi l'ouvrage du chimiste français : « Le *Traité élémentaire de chimie* marque la séparation définitive entre la chimie de Stahl et la chimie actuelle. Ecrit moins de vingt ans après le livre de Baumé, il en diffère tellement par les idées et le langage chimique qu'il semble qu'un siècle se soit écoulé entre les deux ; à peine aujourd'hui pouvons-nous lire l'ouvrage de Baumé, il nous est étranger par ses théories surannées, la forme de son raisonnement, sa nomenclature, sa classification, tandis que le traité de Lavoisier nous semble écrit d'hier ; il est notre contemporain. »

Lavoisier a-t-il eu des collaborateurs? Mais certainement ; seulement ils étaient tous français. Citons, parmi les plus connus, Berthollet, Guyton-Morveau, Fourcroy, Laplace, Meusnier, etc.

La chimie scientifique est donc, dans ses grandes lignes, une science française. C'est pour le démontrer que le présent ouvrage a été écrit.

J'ai fait tous mes efforts pour être impartial ; j'espère y avoir réussi. La science française est, en effet, assez riche en découvertes de toute sorte, pour reconnaître hautement les pierres apportées à la construction de l'édifice par des mains étrangères, sans chercher, comme on l'en accuse bien à tort, de vouloir les démarquer et se les approprier.

J'aurais pu paraître avoir accompli un travail personnel beaucoup plus considérable, en *arrangeant* le texte des auteurs cités dans cet ouvrage ; mais j'ai pensé qu'il était plus intéressant de transcrire fidèlement les passages principaux de leurs *Mémoires*. On ne m'accusera pas ainsi d'avoir altéré les textes en faveur de ma thèse.

Le lecteur n'y perdra rien ; au lieu de ma prose, il trouvera souvent celle d'illustres maîtres, qu'il sera bien aise de lire et de connaître.

Cette méthode lui offrira, en outre, l'avantage de posséder, dans ces deux volumes, une petite bibliothèque historique contenant les passages les plus saillants des *Mémoires* que l'on trouve si souvent cités dans la littérature scientifique, et, faut-il l'avouer, que l'on connaît trop peu. Disséminés dans des recueils scientifiques déjà anciens, dans certains volumes devenus très-rares aujourd'hui, dans les *Annales de Chimie et*

de Physique, etc. ; ils ne sont pas, en effet, toujours faciles à consulter, si l'on n'a pas sous la main ces grandes collections.

Je terminerai en disant de cet ouvrage, ce que Montaigne disait de ses *Essays* en les présentant au public : « *Ceci est un livre de bonne foy* ».

J'espère qu'après lecture faite, on sera de mon avis.

L'*Histoire de la Chimie* est divisée en quatre parties.

La première partie traite de l'*Histoire des grandes théories chimiques* (atomisme, unité de la matière, grandes lois chimiques, théorie des équivalents, etc.) ; la seconde comprend l'*Histoire des métalloïdes* et de *leurs principaux composés*.

Ces deux parties forment le premier volume.

Dans la troisième partie se trouve l'*Histoire des métaux* et *de leurs principaux composés*. Enfin l'*Histoire de la chimie organique* fait le sujet de la quatrième partie.

Ces deux dernières parties composent le deuxième volume de l'ouvrage.

C'est avec intention que je n'ai pas parlé des *substances albuminoïdes* ; ces corps appartenant à la chimie biologique, leur historique ne doit être traité, à mon avis, que dans une histoire spéciale de cette partie très intéressante de la chimie. Peut être un jour compléterai-je le présent ouvrage en y ajoutant l'*Histoire de la chimie biologique*.

Paris le 15 décembre 1890.

R. JAGNAUX.

Cependant une chimie scientifique existe depuis l'apparition de Lavoisier.

Si elle n'est pas due à ses contemporains, à qui donc faut-il reporter l'honneur de sa création ? Est-ce que du jour où fut publié le *Traité de chimie* de Lavoisier, la science ne fut pas totalement transformée? « La chimie, disait Lagrange, est devenue claire comme l'algèbre ».

M. Grimaux, qui connaît vraisemblablement beaucoup mieux les œuvres de Lavoisier que l'écrivain allemand, apprécie ainsi l'ouvrage du chimiste français : « Le *Traité élémentaire de chimie* marque la séparation définitive entre la chimie de Stahl et la chimie actuelle. Ecrit moins de vingt ans après le livre de Baumé, il en diffère tellement par les idées et le langage chimique qu'il semble qu'un siècle se soit écoulé entre les deux ; à peine aujourd'hui pouvons-nous lire l'ouvrage de Baumé, il nous est étranger par ses théories surannées, la forme de son raisonnement, sa nomenclature, sa classification, tandis que le traité de Lavoisier nous semble écrit d'hier ; il est notre contemporain. »

Lavoisier a-t-il eu des collaborateurs? Mais certainement ; seulement ils étaient tous français. Citons, parmi les plus connus, Berthollet, Guyton-Morveau, Fourcroy, Laplace, Meusnier, etc.

La chimie scientifique est donc, dans ses grandes lignes, une science française. C'est pour le démontrer que le présent ouvrage a été écrit.

J'ai fait tous mes efforts pour être impartial ; j'espère y avoir réussi. La science française est, en effet, assez riche en découvertes de toute sorte, pour reconnaître hautement les pierres apportées à la construction de l'édifice par des mains étrangères, sans chercher, comme on l'en accuse bien à tort, de vouloir les démarquer et se les approprier.

J'aurais pu paraître avoir accompli un travail personnel beaucoup plus considérable, en *arrangeant* le texte des auteurs cités dans cet ouvrage ; mais j'ai pensé qu'il était plus intéressant de transcrire fidèlement les passages principaux de leurs *Mémoires*. On ne m'accusera pas ainsi d'avoir altéré les textes en faveur de ma thèse.

Le lecteur n'y perdra rien ; au lieu de ma prose, il trouvera souvent celle d'illustres maîtres, qu'il sera bien aise de lire et de connaître.

Cette méthode lui offrira, en outre, l'avantage de posséder, dans ces deux volumes, une petite bibliothèque historique contenant les passages les plus saillants des *Mémoires* que l'on trouve si souvent cités dans la littérature scientifique, et, faut-il l'avouer, que l'on connaît trop peu. Disséminés dans des recueils scientifiques déjà anciens, dans certains volumes devenus très-rares aujourd'hui, dans les *Annales de Chimie et*

de Physique, etc. ; ils ne sont pas, en effet, toujours faciles à consulter, si l'on n'a pas sous la main ces grandes collections.

Je terminerai en disant de cet ouvrage, ce que Montaigne disait de ses *Essays* en les présentant au public : « *Ceci est un livre de bonne foy* ».

J'espère qu'après lecture faite, on sera de mon avis.

L'*Histoire de la Chimie* est divisée en quatre parties.

La première partie traite de l'*Histoire des grandes théories chimiques* (atomisme, unité de la matière, grandes lois chimiques, théorie des équivalents, etc.) ; la seconde comprend l'*Histoire des métalloïdes* et de *leurs principaux composés*.

Ces deux parties forment le premier volume.

Dans la troisième partie se trouve l'*Histoire des métaux* et *de leurs principaux composés*. Enfin l'*Histoire de la chimie organique* fait le sujet de la quatrième partie.

Ces deux dernières parties composent le deuxième volume de l'ouvrage.

C'est avec intention que je n'ai pas parlé des *substances albuminoïdes* ; ces corps appartenant à la chimie biologique, leur historique ne doit être traité, à mon avis, que dans une histoire spéciale de cette partie très intéressante de la chimie. Peut être un jour compléterai-je le présent ouvrage en y ajoutant l'*Histoire de la chimie biologique*.

Paris le 15 décembre 1890.

R. JAGNAUX.

INTRODUCTION

L'ALCHIMIE

« La chimie est née d'hier, dit M. Berthelot ; il y a cent ans à peine qu'elle a pris la forme d'une science moderne. Cependant les progrès rapides qu'elle a faite depuis ont concouru, plus peut-être que ceux d'aucune autre science, à transformer l'industrie et la civilisation matérielle, et à, donner à la race humaine sa puissance chaque jour croissante sur la nature. C'est assez dire quel intérêt présente l'histoire des commencements de la chimie. Or ceux-ci ont un caractère tout spécial : la chimie n'est pas une science primitive, comme la géométrie ou l'astronomie ; elle s'est constituée sur les débris d'une formation scientifique antérieure ; formation demi-chimérique et demi-positive, fondée elle-même sur le trésor lentement amassé des découvertes pratiques de la métallurgie, de la médecine, de l'industrie et de l'économie domestique. Il s'agit de l'alchimie, qui prétendait à la fois enrichir ses adeptes en leur apprenant à fabriquer l'or et l'argent, les mettre à l'abri des maladies par la préparation de la panacée, enfin leur procurer le bonheur parfait en les identifiant avec l'âme du monde et l'esprit universel.

« L'histoire de l'alchimie est fort obscure. C'est une science sans racine apparente, qui se manifeste tout-à-coup au moment de la chute de l'empire romain et qui se développe pendant le moyen âge, au milieu des mystères et des symboles, sans sortir de l'état de doctrine inculte et persécutée : les savants et les philosophes s'y mêlent et s'y confondent avec les hallucinés, les charlatans et parfois même avec les scélérats. » (*Les Origines de l'alchimie*).

Période primitive.— *Les traditions mythiques.*— Les traditions les plus anciennes, celles qui avaient cours en Orient avant l'ère chrétienne, attribuent à l'alchimie une origine surnaturelle.

Dans le livre *Imouth* (c'est-à-dire dédié à *Imhotep*, dieu Egyptien) adressé à sa sœur Théosébie, Zosime le Panopolitain expose les origines de la chimie. « Les saintes Écritures rapportent qu'il y a un certain genre de démons ayant commerce avec les femmes. Hermès en a parlé dans ses livres sur la nature. Les anciennes et saintes Ecritures disent que certains anges, épris d'amour pour les femmes, descendirent sur la terre, leur enseignèrent les œuvres de la nature ;

et à cause de cela ils furent chassés du ciel et condamnés à un exil perpétuel. De ce commerce naquit la race des géants. Le livre dans lequel ils enseignaient les arts est appelé *Chêma :* de là le nom de *Chêma* appliqué à l'art par excellence. » Ce passage est cité par Georges le Syncelle, polygraphe grec du VIII[e] siècle (1).

« Le passage de Zosime, dit M. Berthelot, est des plus caractéristiques. Sans en conclure, avec les adeptes du XVIII[e] siècle. que l'alchimie était déjà connue avant le déluge, il est certain qu'il nous reporte aux imaginations qui avaient cours en Orient dans les premiers siècles de l'ère chrétienne. Isis, dans son discours à son fils Horus, autre ouvrage alchimiste des plus anciens, raconte également que la révélation lui fut faite par Amnaël, le premier des anges et des prophètes, comme récompense de son commerce avec lui. »

Voici l'épître d'Isis, reine d'Egypte et femme d'Osiris, sur l'art sacré, adressé à son fils, traduit par le D[r] Hœfer :

« Tu as voulu, mon enfant, marcher contre Typhon, afin de combattre pour le royaume de ton père. Après ton départ, je me suis rendu à Hormanouthi, où l'on cultive mystérieusement l'art sacré de l'Egypte. Après y avoir séjourné quelque temps, je voulus me retirer, lorsque, au même instant, un des prophètes ou anges qui résident dans le premier firmament fixa sur moi ses regards. S'approchant de moi, il voulut entrer dans un commerce intime d'amour ; mais je ne me rendis pas à ses désirs. Alors je lui demandai le secret de faire de l'or et de l'argent.

A cela, il me répondit qu'il ne lui était pas permis de révéler cet immense mystère. Le lendemain, je vis venir vers moi le premier des anges et des prophètes, appelé Amnaël. Je renouvelai mes instances pour qu'il me découvrît le secret de faire de l'or et de l'argent. Il me montra alors un signe qu'il avait sur la tête et un vase sans vernis plein d'une eau brillante, qu'il portait dans ses mains ; mais il ne voulut pas me dire la vérité. Le jour suivant il revint, et tenta de satisfaire ses désirs ; mais je ne lui cédai pas davantage. Il insista de plus en plus ; je refusai de me livrer, jusqu'à ce qu'il m'eût révélé le signe qu'il avait sur la tête, et qu'il m'eût expliqué clairement et en détail la tradition du grand mystère. C'est alors qu'il me révéla le signe et qu'il m'expliqua les mystères ; mais, avant de parler, il me fit prononcer les serments suivants :

« Je jure par le ciel, par la terre, par la lumière et par les ténèbres ; je jure
« par le feu, par l'air, par l'eau et par la terre ; je jure par la hauteur du ciel,
« par la profondeur de la terre et par l'abime du Tartare ; je jure par Mercure
« et par Anubis, par l'aboiement du dragon Kerkouroboros et du chien à trois
« têtes, Cerbère, gardien de l'enfer ; je jure par le rocher de l'Achéron ; je jure
« par les trois Parques, par les furies et par le glaive, de ne révéler à personne
« aucune de ces paroles, si ce n'est à mon fils noble et chéri.

« Maintenant, toi, mon fils, va trouver l'agriculteur, et demande-lui quelle est la semence et quelle est la moisson. Tu apprendras de lui que celui qui sème du blé moissonne du blé, que celui qui sème de l'orge moissonne de l'orge. Ces choses, mon fils, te conduiront à l'idée de la création et de la génération, et rap-

(1) Berthelot. *Les Origines de l'alchimie.*

pelle-toi que l'homme engendre l'homme, que le lion engendre le lion, que le chien reproduit le chien ; c'est ainsi que l'or reproduit l'or ; et voilà tout le mystère. »

L'auteur de ce petit traité est complètement inconnu. Ol. Borrichius le fait vivre à l'époque d'Hermès Trismégiste (trois fois grand), ce roi d'Egypte fabuleux, qui a donné son nom à la *science hermétique*. Sous le nom de Toth, il paraît avoir personnifié la science du sacerdoce égyptien. Aussi bien est-ce dans les sanctuaires des grands temples de Thèbes et d'Héliopolis, et surtout dans celui de Phthâ, à Memphis, que les adeptes étaient initiés au grand œuvre.

Ce qui caractérise cette période primitive de l'alchimie chez les Sémites, c'est que la science alors enseignée sous la double forme de spéculations abstraites et de recherches expérimentales dans les sanctuaires de la vallée du Nil, était absolument impersonnelle.

D'après Galien « en Egypte tout ce qui était découvert dans les arts était soumis à l'approbation générale des savants ; alors on l'inscrivait, sans nom d'auteur, sur les colonnes que l'on conservait dans le sanctuaire. De là cette multitude d'ouvrages attribués à Hermès,» et l'assertion suivant laquelle celui-ci aurait écrit sur les sciences 36.525 volumes, dont l'antiquité classique ne fait cependant aucune mention. » (Cumenge et Fuchs : *L'or* dans l'*Encyclopédie chimique*).

Suivant M. Berthelot, Zosime écrivait dans le IIIe siècle de l'ère chrétienne. Les divinités égyptiennes, auxquelles la tradition fait remonter l'invention de l'alchimie ayant été rangées par la loi mosaïque, et plus tard, par la doctrine chrétienne, au nombre des anges maudits, l'alchimie, considérée comme leur œuvre, fut placée au premier rang des sciences occultes. Tertulien assimile les anges, qui ont abandonné Dieu pour les femmes et révélé les arts interdits au monde inexpérimenté, à leurs disciples, les mages, les astrologues et les mathématiciens. Il établit un parallèle entre l'expulsion de ceux-ci de Rome, et celle des anges du ciel.

« La proscription de ceux qui cultivaient les sciences, dit M. Berthelot, n'est pas seulement un vœu de Tertulien, elle était effective, et cela nous explique le soin avec lequel ils se cachaient eux-mêmes et dissimulaient leurs ouvrages sous le couvert des noms les plus autorisés. Elle nous reporte à des faits et à des analogies historiques non douteuses.

« La condamnation des mathématiciens, c'est-à-dire des astrologues, magiciens et autres sectateurs des sciences occultes, était de droit commun à Rome. Tacite nous apprend que sous le règne de Tibère on rendit un édit pour chasser d'Italie les magiciens et les mathématiciens ; l'un d'eux, Pituanius, fut mis à mort et précipité du haut d'un rocher. Sous Claude, sous Vitellius, nouveaux sénatus-consultes, atroces et inutiles, ajoute Tacite. En effet, dit-il, ailleurs, ce genre d'homme qui excite des espérances trompeuses est toujours proscrit et toujours recherché.

« L'exercice de la magie et même la connaissance de cet art étaient réputés criminels et prohibés à Rome, ainsi que nous l'apprend formellement Paul, jurisconsulte du temps des Antonins. Paul nous fait savoir qu'il était interdit de posséder des livres magiques. Lorsqu'on les découvrait, on les brûlait publique-

ment et on en déportait le possesseur ; si ce dernier était de basse condition, on le mettait à mort. Telle était la pratique constante du droit romain ....

« Dès la plus haute antiquité d'ailleurs, ceux qui s'occupent de l'extraction et du travail des métaux ont été réputés des enchanteurs et des magiciens. Sans doute ces transformations de la matière, qui atteignent au delà de la forme et font disparaître jusqu'à l'existence spécifique des corps, semblaient surpasser la mesure de la puissance humaine : c'était un empiètement sur la puissance divine.

« Voilà pourquoi l'invention des sciences occultes et même l'invention de toute science naturelle ont été attribuées par Zosime et par Tertulien aux anges maudits. Cette opinion n'a rien de surprenant dans leur bouche ; elle concorde avec le vieux mythe biblique de l'arbre du savoir, placé dans le Paradis terrestre, et dont le fruit a perdu l'humanité. En effet la loi scientifique est fatale et indifférente ; la connaissance de la nature et la puissance qui en résulte peuvent être tournées au mal comme au bien : la science des sucs des plantes est aussi bien celle des poisons qui tuent et des philtres qui troublent l'esprit, que celle des remèdes qui guérissent ; la science des métaux et de leurs alliages conduit à les falsifier, aussi bien qu'à les imiter et à les mettre en œuvre pour une fin industrielle. Leur possession, même légitime, corrompt l'homme.

« Aussi les esprits mystiques ont-ils toujours eu une certaine tendance à regarder la science, et surtout la science de la nature, comme sacrilège, parce qu'elle induit l'homme à rivaliser avec les dieux. La conception de la science détruit, en effet, celle du Dieu antique, agissant sur le monde par miracle et par volonté personnelle. »

Les origines égyptiennes. — Suivant certains auteurs, le mot *chimie* viendrait de *Chemi*, l'ancien nom de l'Egypte, que les Hébreux ont traduit par la terre de Cham. Cette étymologie est restée vraisemblable, à côté de celle qui tire le nom de chimie du grec *cheuô*, fondre, l'Egypte ayant toujours été regardée par les Grecs comme le berceau de la science alchimique.

Dioclétien ayant fait brûler en Egypte les livres d'alchimie, il nous reste fort peu de chose des ouvrages égyptiens sur l'art sacré. Suivant M. Berthelot, les plus anciens manuscrits grecs qui en font mention, et notamment les papyrus de Leyde, tirés d'un tombeau de Thèbes, ne remontent guère au-delà de la fin du IIIe siècle de notre ère.

Ils suffisent cependant pour montrer qu'il existait en Egypte une industrie déjà fort avancée et tout un ensemble de connaissances pratiques relatives à la préparation des médicaments, à la teinture des étoffes, à la métallurgie, à la fabrication des verres colorés et à celle des pierres précieuses artificielles.

Mais à côté de ces nombreux procédés techniques existait-il un ensemble de connaissances tenues secrètes au fond des temples, et qu'il était interdit de révéler ? Elles seraient sorties, en quelque sorte, comme le dit M. Berthelot, d'un long mystère vers le IIIe siècle de notre ère, en conservant toujours une expression mystique et symbolique qui en trahit l'origine. Zosime le Panopolitain, écrivain du IIIe siècle, fait le récit suivant, cité par Olympiodore, contemporain

de Théodose : « Ici est confirmé le livre de vérité : Zosime à Théosébie, salut. Tout le royaume d'Egypte est soutenu par ces arts psammurgiques. Il n'est permis qu'aux prêtres de s'y livrer. On les interprète d'après les stèles des anciens, et celui qui voudrait en révéler la connaissance serait puni, au même titre que les ouvriers qui frappent la monnaie royale, s'ils en fabriquaient secrètement pour eux-mêmes. Les ouvriers et ceux qui avaient la connaissance des procédés travaillaient seulement pour le compte des rois, dont ils augmentaient les trésors. Ils avaient leurs chefs particuliers, et ils exerçaient une grande tyrannie dans la préparation des métaux... C'était une loi chez les Egyptiens de ne rien publier à ce sujet. »

Il existait dans les temples d'Egypte, et particulièrement au Sérapéum de Memphis, retrouvé par Mariette, des sanctuaires réservés à la préparation des médicaments. La parenté étroite qui a toujours existé entre la préparation des médicaments et les études chimiques peut faire supposer qu'il y avait peut-être aussi là de véritables laboratoires. Les alchimistes, quoi qu'il en soit, considéraient le Sérapéum de Memphis comme leur plus vieux laboratoire. Jusqu'ici faute de documents, on ne peut faire remonter au-delà du II[e] siècle de notre ère la filiation authentique de l'alchimie ; de nouvelles fouilles permettront, peut-être, de reculer un jour son ancienneté.

Les origines Chaldéennes. — Les théories alchimiques ne viennent pas exclusivement d'Egypte ; quelques-unes d'entre elles ont pour berceau la Chaldée et la Babylonie. A côté des observatoires qui existaient sûrement dans ces contrées depuis la plus haute antiquité, peut-être y avait-il aussi de véritables laboratoires. Il résulte de la dernière mission en Perse, dirigée par M. Dieulafoy, que l'art de la céramique et la fabrication des émaux étaient déjà si parfaits dans ces temps reculés, qu'ils n'ont jamais été dépassés même à notre époque.

« Les Chaldéens, dit M. Berthelot, c'est-à-dire les maîtres des sciences occultes, jouent un rôle important à Rome, dans l'histoire des premiers siècles de notre ère. Tacite en parle fréquemment ; toujours comme de personnages suspects associés aux mages, promoteurs d'espérances coupables. Il nous cite même un Pammenès, réputé dans l'art des Chaldéens et exilé pour ce motif. Nous retrouvons le même nom parmi les alchimistes. Ces Chaldéens venaient de la Syrie et de la Mésopotamie : c'étaient les représentants des religions orientales et des doctrines secrètes, cultivées dans les temples.

« En effet, les cultes de la Syrie et de l'Asie-Mineure étaient imprégnés de mythes babyloniens : dans les grandes villes de l'Euphrate, telles que Ctésiphon, héritière de Séleucie et de Babylone, il s'était formé une culture gréco-persane, culture dont nous rencontrons aussi le témoignage dans les alchimistes ....

« C'est probablement aux Babyloniens qu'il convient de remonter pour la parenté mystique et célèbre entre les métaux et les planètes. Je ne sais si l'on en trouverait une indication plus ancienne que celle de Pindare exprimant la relation de l'or avec le soleil. Cette relation, ainsi que l'influence des astres sur la production des métaux, se trouve exposée de la façon la plus nette dans le commentaire de Proclus sur le *Timée*. On y lit en effet : « L'or naturel et l'argent.

et chacun des métaux, comme des autres substances, sont engendrés dans la terre sous l'influence des divinités célestes et de leurs effluves. Le Soleil produit l'or ; la Lune, l'argent ; Saturne, le plomb ; et Mars, le fer. »

La conception de l'*œuf philosophique*, représentation mystique du grand œuvre et de la création de l'univers, est babylonienne aussi bien qu'égyptienne.

« Le vague des espérances illimitées qu'excitaient les études alchimiques ne s'étendait pas seulement à l'art de faire de l'or, mais aussi à l'art de guérir les maladies. Ce dernier art est invoqué par Ostanès le philosophe, l'un des plus vieux pseudonymes, appelé aussi le mage, c'est-à-dire le Chaldéen, et dont le nom est cité par Pline. Or, dans le livre alchimique qui porte son nom, l'eau divine guérit toutes les maladies. De là la conception de la panacée, de l'élixir de longue vie, du remède universel chez les Arabes, héritiers de la culture chaldéenne et persane » (Berthelot).

Les origines hébraïques. — Les Juifs jouèrent aussi un rôle important dans cette fusion des doctrines religieuses de l'Orient et de la Grèce. Les noms de Noé, de Moyse, d'Isaac, de Salomon, etc., sont souvent cités dans les manuscrits. Les alchimistes invoquent souvent l'autorité de Marie la Juive, initiée aux mystères de l'art sacré. Plusieurs traités lui sont attribués, ainsi que l'invention du bain-marie.

Suivant M. Berthelot, l'étude des manuscrits permet de déterminer l'époque de la fusion des vieilles croyances de l'Egypte avec celles de la Chaldée, et de fixer une date aux premiers écrivains alchimistes. Elle coïnciderait avec le moment où le christianisme, étendant ses conquêtes, vint mêler ses dogmes à ceux des antiques religions. Les premiers alchimistes sont tous des gnostiques. Synésius, Zosime, Olympiodore se servent indifféremment de l'image orientale du serpent enroulé, *Ourobouros*, et des symboles des cercles ou des constellations mystiques, telles que l'étoile à huit rayons. Apparaissent aussi, à cette époque, les femmes alchimistes, Théosébie, Marie la Juive, Cléopâtre la savante, qui rappellent les prophétesses gnostiques.

Période historique. — Les deux plus anciennes allusions que l'on puisse signaler comme ayant un rapport plus ou moins vague avec l'alchimie, sont l'une de Dioscoride, l'autre de Pline. « Quelques-uns rapportent, dit Dioscoride, que le mercure est une partie constituante des métaux. » — « Caligula, suivant Pline, fit calciner une quantité considérable d'orpiment pour en tirer de l'or ; il réussit, mais le rendement fut si minime que la quantité d'or obtenue ne paya pas les frais de l'opération. » Peut-être ne s'agit-il ici que d'une opération analogue à la coupellation, c'est-à-dire ayant pour but d'extraire l'or contenu dans certains sulfures naturels.

Les premiers auteurs alchimistes dont l'authenticité ne paraisse pas douteuse ne remontent guère au-delà du IIIe siècle de notre ère. Zosime le Panopolitain vivait à la fin du IIe siècle. Dans l'un de ses écrits, il donne la description d'instruments de chimie et de véritables appareils distillatoires qu'il dit avoir vus dans un ancien temple de Memphis. Un autre écrit du même auteur *sur la vertu*

et la composition des eaux, véritable songe d'un alchimiste, se termine ainsi : « Prends du sel, et arrose le soufre brillant, jaune ; lie-le, pour qu'il ait de la force, et fais intervenir la fleur d'airain, et fais de cela un acide, liquide, blanc. Fais la fleur d'airain graduellement. Dans tout cela, tu dompteras le cuivre blanc, tu le distilleras, et tu trouveras, après la troisième opération, un produit qui donne l'or. » Zosime a décrit aussi l'*eau divine*, c'est-à-dire le mercure, dans un style symbolique et plein d'emphase, qui servit ensuite de modèle à tous les alchimistes. « Le mystère que l'on cherche à découvrir est grand et divin ; car tout est de lui et par lui. Il y a deux natures et une seule substance. L'une entraîne et dompte l'autre. C'est là l'*eau-argent* (mercure), le principe androgyne, le principe toujours fugitif, constant dans ses propriétés, l'eau divine que tout le monde ignore, et dont la nature est inexplicable. Car ce n'est ni un métal, ni de l'eau toujours en mouvement, ni un corps, c'est le tout dans le tout ; il a une vie et un esprit ; il est saisissable. »

Au III[e] et au IV[e] siècle, les alchimistes devinrent de plus en plus nombreux, surtout dans l'école d'Alexandrie qui mêlait si étrangement les croyances des religions de l'Orient aux dogmes du christianisme. Mais les persécutions, qui signalèrent le déclin et la chute du paganisme, les obligeaient à cacher leurs noms sous des pseudonymes. Ainsi un ouvrage, qui a conservé une grande réputation jusqu'au moyen-âge, s'abrite sous le nom de Démocrite d'Abdère, philosophe qui vivait au V[e] siècle avant notre ère.

Mais plus tard, les persécutions cessant, l'alchimie reparaît sous la forme du gnosticisme, alors si répandu dans l'Orient. Parmi les plus célèbres alchimistes du V[e] siècle, il faut citer en première ligne Synésius et Olympiodore.

Synésius, mort en 415, évêque de Ptolémaïs en Cyrénaïque, était un philosophe néo-platonicien ; il a laissé des *Commentaires sur le livre de Démocrite*, écrits dans le jargon symbolique du gnosticisme.

Olympiodore, historien grec natif de Thèbes en Egypte, vivait au commencement du V[e] siècle. On lui doit des *Commentaires sur l'art sacré*, *sur la pierre philosophale et sur les ouvrages de Zosime, d'Hermès*, *et d'autres philosophes.*

L'alchimie au moyen-âge. — « L'alchimie est la chimie du moyen-âge, comme l'art sacré était la chimie des philosophes de l'école d'Alexandrie, dit le D[r] Hœfer.

« S'il est vrai que la science revêt la forme des périodes qu'elle traverse, rien ne saurait mieux nous dépeindre l'esprit du mogen-âge que l'alchimie.

« Parmi les études qui ont pour objet les phénomènes de la nature, la chimie est peut-être la plus riche en faits propres à exciter l'imagination. Les plus simples expériences, si elles demeurent incomprises, pourront paraître des merveilles. Lorsque vous mêlez ensemble du mercure et du soufre en poudre, vous voyez ces deux corps perdre leur couleur, et donner naissance à un produit nouveau, aussi noir que le plumage du corbeau. Et ce même produit, si vous venez à le chauffer, se changera, par la sublimation, en une substance d'un rouge magnifique (cinabre). Combien n'y a-t-il pas de ces substances qui, dans certaines conditions, présentent les nuances irisées des plumes du paon et de la peau du caméléon ?

« Or que devaient se dire, en présence de ces étranges phénomènes, les chi-

mistes du moyen-âge, ces hommes qui vivaient au milieu d'une société où chacun, avide du merveilleux, croyait à l'influence d'êtres invisibles, au pouvoir occulte des démons, bons ou mauvais ? Sommés de s'expliquer, ils empruntèrent la plupart de leurs interprétations au spiritualisme des néoplatoniciens. Les doctrines alchimiques sont aussi inhérentes à l'esprit de l'époque qui les a vues naître, que la science d'aujourd'hui est inséparable des préoccupations du présent.

« Nous ne reviendrons pas sur les théories de la pierre philosophale, de l'élixir universel, de la transmutation des métaux, doctrines que les alchimistes ont empruntées aux disciples de l'art sacré.

« En parcourant l'histoire, depuis le XIe jusqu'au XVIe siècle, on est d'abord frappé de la stérilité de la science, telle que nous la comprenons aujourd'hui. On dirait une période de léthargie. Ce n'était, en effet, qu'une mort apparente, et, en examinant, les choses de plus près, on en découvre la raison. Non, l'esprit humain n'a jamais de repos. Perceptible et immortel, il observe, il s'instruit en tout lieu et en tout temps. Mais, à l'époque dont nous parlons, les chimistes avaient de bons motifs pour ne pas exposer en public le résultat de leurs expériences : ils payaient leur audace par la privation de la liberté, et souvent de la vie. Aujourd'hui, tout au rebours de l'ancien temps, une découverte vaut des honneurs et des récompenses. S'il y a donc quelque chose qui doive nous étonner, ce n'est pas le peu de progrès de la science au moyen âge, c'est que la science ne fasse pas plus de progrès au siècle où nous sommes.

« Ce qui caractérise au plus haut degré l'alchimiste, c'est la patience. Il ne se laissait jamais rebuter par des insuccès. L'opérateur, qu'une mort prématurée avait enlevé à ses travaux, laissait souvent une expérience commencée en héritage à son fils, et il n'était pas rare de voir celui-ci léguer, dans son testament, le secret de l'expérience inachevée dont il avait hérité de son père. Les expériences d'alchimiè étaient ainsi transmises de père en fils, comme des biens inaliénables. Qu'on se garde bien de sourire : il y a dans cette indomptable obstination quelque chose qui tient de l'inspiration et qui remplace le génie.

« Le temps, voilà le grand secret de la nature, et c'est ce que les alchimistes n'ignoraient pas. Le temps est tout pour nous, il n'est rien pour la nature. Bien des produits, que le chimiste est incapable d'imiter dans son laboratoire, sont engendrés avec profusion par les agents naturels, dont l'action se prolonge pendant des siècles qui ne se comptent point. Si les alchimistes étaient, dans leurs expériences, partis de meilleurs principes, ils seraient probablement arrivés à des résultats prodigieux. »

Les Arabes, héritiers de la science des Grecs, cultivèrent l'alchimie avec passion ; pour eux, elle consistait dans l'art de transmuter les métaux, de faire de l'or, et de trouver la panacée universelle. Le plus célèbre des alchimistes arabes est Géber, sur la vie duquel on a peu de renseignements ; il vivait, dit-on, vers le milieu du VIIIe siècle. Il croyait à la transmutation des métaux, mais seulement après un retour préalable de ces métaux aux principes premiers qui les composent et qui sont, d'après lui, le mercure, le soufre et l'arsenic. Mais il faut remarquer que ces noms désignent plutôt des éléments hypothétiques que les corps qu'ils représentent pour nous.

Qu'est-ce que la richesse sans la santé, sans une longue existence, sans une jeunesse interminable ? Il fallait donc, en même temps que la *pierre philosophale*, chercher l'*élixir philosophal* ou *panacée universelle*, destiné à prolonger la vie au-delà du terme ordinaire pour permettre à l'homme de jouir de ses richesses, Cet élixir, pour Géber, est une teinture d'or. Enfin, le bonheur parfait n'existant pas sur terre, l'adepte doit s'identifier avec l'âme du monde, d'où une troisième recherche, celle de l'*esprit universel*, qui donnera la participation à la vie supérieure et au bonheur parfait.

Pierre philosophale, *élixir philosophal*, *esprit universel*, tels sont les trois mythes que les alchimistes rechercheront avec une ardeur et une foi dignes d'un meilleur sort.

« Les connaissances chimiques dont les Arabes étaient en possession depuis longtemps, dit Dumas, ne pénétrèrent en Europe que vers le XIII• siècle. Elles y vinrent à la suite du mouvement produit par les croisades, et c'est là un des nombreux services qu'elles ont rendus à la civilisation. On l'a déjà remarqué, d'ailleurs, tous les grands mouvements de guerre, mêlant des peuples qui s'ignoraient et les obligeant à une étreinte passagère, mais étroite, ont toujours été l'un des moyens les plus efficaces pour la transmission et la diffusion des lumières propres à chacun d'eux. C'est ainsi que la conquête de la Hollande pendant notre révolution nous a dotés des arts chimiques dont cette contrée se réservait le monopole. La chimie nous est donc arrivée par le moyen des croisés, et sous sa forme alchimique, telle que les Arabes la leur avaient apprise, telle que l'avait perfectionnée l'esprit ardent de ces peuples, qui avaient vu dans les préparations de la chimie une source féconde d'utiles médicaments dont l'efficacité était inconnue à Géber. Un certain vernis de magie, qui doit être attribué sans doute à l'origine orientale de la chimie parmi nous, semble inséparable du souvenir de nos premiers chimistes. Il s'est tellement associé à leur renommée et à leur mémoire, qu'il suffit de citer leurs noms pour en rappeler l'idée. »

A cette époque appartiennent Roger Bacon, Albert de Bollstadt ou Albert-le-Grand, Arnault de Villeneuve, Raymond Lulle, Riplée, Nicolas Flamel, etc.

Période moderne. — L'alchimie régna longtemps en maîtresse, mais bientôt quelques esprits indépendants s'élevèrent contre elle, et, au XVIe siècle, Paracelse, Agricola et Palissy comptèrent parmi ses adversaires les plus redoutables. Ne faisant appel qu'à l'expérience, ils peuvent être regardés comme les précurseurs de Lavoisier. « A partir de Paracelse, dit Dumas, commence une ère nouvelle pour la chimie ; car, en lui ouvrant un enseignement public, il en a assuré la perpétuité. Nous voyons après lui les chimistes se succéder régulièrement et se diviser en trois branches : les philosophalistes ou alchimistes, les médico-chimistes, et les hommes d'expérience et de bonne foi. » A côté des alchimistes de bonne foi, existait une foule d'adeptes qui ne cherchaient qu'à faire des dupes. Palissy crut de son devoir de stigmatiser les fourbes et de venir en aide à la faiblesse des hommes simples et crédules. Il montra que la recherche du *grand-œuvre* reposait avant tout sur un principe honteux d'avarice

et de paresse. Il dévoila les supercheries des alchimistes jongleurs, et blâma les hommes qui ne cherchaient dans la science que l'occasion de s'enrichir et qui se disaient philosophes, « c'est-à-dire amateurs de sapience », en faisant preuve de cupidité et de mauvaise foi. « Je m'esmerveille, dit-il, comment un tas de faux-monnoyeurs, lesquels ne s'estudient qu'à tromperies et malices, n'ont honte de se mettre au rang des philosophes. » Palissy chercha ensuite à prouver, par le raisonnement, que la génération des métaux est un des secrets que Dieu s'est réservés à lui-même « comme de donner aux plantes le croistre, la saveur et la couleur » ; et, qu'enfin, la découverte de la transmutation fût-elle possible, entraînerait les plus funestes conséquences en arrachant les hommes « au cultivement de la terre, à l'industrie, à l'étude et aux arts. »

Agricola, auteur du premier ouvrage de métallurgie que l'on connaisse, fut alchimiste dans sa jeunesse; mais il renonça plus tard à ses premières idées et se montra ensuite plein de sens et de justesse.

A partir de cette époque, le nombre des alchimistes diminua peu à peu, tandis que les chimistes expérimentateurs, qui formaient au moyen-âge une bien faible minorité, virent grossir leurs rangs. Cependant, les chimériques tentatives du grand-œuvre continuèrent à être pratiquées jusqu'au XVIII[e] siècle par quelques adeptes fervents et aussi par beaucoup d'escrocs. Denis Zachaire nous apprend que les alchimistes fourmillaient à Paris sous le règne de François I[er]. « Paris, dit-il, est la ville aujourd'hui la plus fréquentée de divers opérateurs en cette science que aultre qui soit en Europe. J'y fuz ung mois durant presque incogneu de tous. Mais, après que j'eus commencé à fréquenter les artisans, comme orfebvres, fondeurs, vitriers, faiseurs de fourneaulx et divers autres, il ne fust pas un moys passé que je n'eusse la connaissance à plus de cent opérateurs. Les ungs travailloyent aux teintures des métaux par projection ; les aultres par cimentation, les aultres par dissolution, les aultres par conjonction de l'essence, les aultres par longues décoctions, les aultres travailloient à l'extraction du mercure des métaux, les aultres à la fixation d'iceulx. De sorte qu'il ne se passait pas, mesmement les festes et dimanches, que ne nous assemblissions ou au logis de quelqu'ung (et fort souvent au mien) ou à Nostre Dame la Grande, qui est l'église la plus fréquentée de Paris, pour parlementer des besoignes qui s'estoyent passés aux jours précédents. »

Mais le XVII[e] siècle continua l'œuvre commencée au siècle précédent. Alors surgirent Galilée, François Bacon, Descartes et Boyle, qui dirigèrent l'impulsion nouvelle donnée à la science. Ce n'est plus dans les écrits d'Aristote qu'il faudra aller chercher la vérité, mais bien dans le livre de la nature. La méthode expérimentale, déjà vantée par B. Palissy, est enfin créée ; dorénavant elle servira de fil d'Ariane à toutes les sciences. « La chimie vulgaire, dit Boyle, n'est que de la routine; c'est une espèce de recueil d'expériences sans lien, sans ordre philosophique, et qui ne repose sur aucun principe solide. Pour construire l'édifice de la science, nous avons besoin de deux instruments, l'intelligence et l'expérience. »

Pendant ce temps, l'alchimie allumait ses derniers feux et faisait des prodiges. En 1616, Gaspard Harbach, alchimiste particulier du roi de Danemarck

Christian IV, fabriqua pour ce dernier de l'or avec lequel on frappa des médailles portant pour exergue : « *Vide mira Domini, 1647* » et au-dessous, le signe symbolique du mercure.

A Prague, en 1648, le comte de Rütz, directeur des mines de l'empire, transforma, sous les yeux de l'empereur Ferdinand III, au moyen d'une *poudre de projection* lui venant d'un ami, six marcs (trois livres) de mercure en cinq marcs d'or. On en frappa plusieurs médailles.

L'empereur Rodolphe II refit, avec la même poudre et sur du plomb, une expérience qui réussit parfaitement. La médaille qu'il fit frapper à cette occasion porte l'inscription suivante :

« *Aura progenies plumbo prognata parente.* »

Le général suédois Paykhül fit, en 1706, avec du plomb et une poudre spéciale, pour le roi Charles XII, une masse d'or qui servit à frapper 147 ducats ; la médaille commémorative portait :

« *Hoc aurum arte chimica conflavit.* »

Au XVIIIe siècle, le landgrave Ernest-Louis de Hesse-Darmstadt fabriqua lui-même de l'or et de l'argent avec deux *poudres de projection* que lui avait données un inconnu.

Quelques écrivains sérieux se sont demandés, devant ces preuves historiques, si véritablement les alchimistes étaient arrivés, par un moyen inconnu aujourd'hui, à faire de l'or. Pour répondre à cette question, il suffit de lire le curieux mémoire présenté en 1722 à l'Académie des sciences de Paris par Geoffroy l'aîné, sous ce titre : *Des supercheries concernant la pierre philosophale*, que nous reproduisons ici :

« Il serait à souhaiter que l'art de tromper fût parfaitement ignoré des hommes dans toutes sortes de professions. Mais, puisque l'avidité insatiable du gain engage une partie des hommes à mettre cet art en pratique d'une infinité de manières différentes, il est de la prudence de chercher à connaître ces sortes de fraudes pour s'en garantir.

« Dans la chimie, la pierre philosophale ouvre un très vaste champ à l'imposture.

« L'idée des richesses immenses qu'on nous promet, par le moyen de cette pierre, frappe vivement l'imagination des hommes. Comme, d'ailleurs, on croit facilement ce qu'on souhaite, le désir de posséder cette pierre porte bientôt l'esprit à en croire la possibilité.

« Dans cette disposition, où se trouve la plupart des esprits au sujet de cette pierre, s'il survient quelqu'un qui assure avoir fait cette fameuse opération, ou quelque autre préparation qui y conduise, qui parle d'un ton imposant et avec quelque apparence de raison, et qui appuie ses raisonnements de quelques expériences, on l'écoute favorablement, on ajoute foi à ses discours, on se laisse surprendre par ses prestiges ou par des expériences tout à fait séduisantes que la chimie lui fournit abondamment ; enfin, ce qui est plus surprenant, on s'aveugle assez pour se ruiner, en avançant des sommes considérables à ces

sortes d'imposteurs, qui, sous différents prétextes, nous demandent de l'argent, dont ils disent avoir besoin, dans le temps même qu'ils se vantent de posséder une source de trésors inépuisable.

« Quoiqu'il y ait quelque inconvénient à mettre au jour les tromperies dont se servent ces imposteurs, parce que quelques personnes pourraient en abuser, il y en a cependant beaucoup plus à ne les pas faire connaître, puisqu'en les découvrant on empêche un très grand nombre de gens de se laisser séduire par leurs tours d'adresse.

« C'est donc dans la vue d'empêcher le public de se laisser abuser par ces prétendus philosophes-chimistes, que je rapporte ici les principaux moyens de tromper qu'ils ont coutume d'employer et qui sont venus à ma connaissance.

« Comme leur principale intention est pour l'ordinaire de faire trouver de l'or ou de l'argent en la place des matières minérales qu'ils prétendent transmuer, ils se servent souvent de creusets ou de coupelles doublées, ou dont ils ont garni le fonds de chaux d'or et d'argent ; ils recouvrent ce fonds avec une pâte faite de poudre de creuset incorporé avec de l'eau gommée ou un peu de cire ; ce qu'ils accommodent de manière que cela paraît le véritable fonds du creuset ou de la coupelle.

« D'autres fois ils font un trou dans un charbon où ils coulent de la poudre d'or ou d'argent qu'ils referment avec de la cire, ou bien ils imbibent des charbons avec des dissolutions de ces métaux et ils les font mettre en poudre pour projeter sur les matières qu'ils doivent transmuer.

« Ils se servent de baguettes ou de petits morceaux de bois creusés à leur extrémité, dont le trou est rempli de limaille d'or ou d'argent, et qui est rebouché avec de la sciure fine du même bois. Ils remuent les matières fondues avec la baguette, qui, en se brûlant, laisse dans le creuset le métal fin qu'elle contenait.

« Ils mêlent d'une infinité de manières différentes l'or et l'argent dans les matières sur lesquelles ils travaillent : car une petite quantité d'or ou d'argent ne paraît point dans une grande quantité de mercure, de régule d'antimoine, de plomb, de cuivre ou de quelque autre métal.

« On mêle très aisément l'or et l'argent en chaux dans les chaux de plomb, d'antimoine et de mercure.

« On peut enfermer dans du plomb des grenailles ou des lingots d'or et d'argent. On blanchit l'or avec le vif-argent et on le fait passer pour de l'étain ou de l'argent. On donne ensuite pour transmutation l'or et l'argent qu'on retire de ces matières.

« Il faut prendre garde à tout ce qui ce passe par les mains de ces sortes de gens ; car souvent les eaux fortes ou les eaux régales qu'ils emploient sont déjà chargées de dissolutions d'or et d'argent. Les papiers dont ils enveloppent leurs matières sont quelquefois pénétrés de chaux de ces métaux. L'écriture ou les taches qui paraissent dessus peuvent être faites avec les teintures de ces métaux. Les cartes dont ils se servent peuvent cacher de ces chaux métalliques dans leur épaisseur. On a vu le verre même, sortant des verreries, chargé de quelques portion d'or qu'ils y avaient glissé adroitement pendant qu'il était encore en fonte dans le fourneau.

« Quelques-uns en ont imposé avec des clous moitié fer et moitié or, ou moitié argent. Ils font accroire qu'ils ont fait une véritable transmutation de la moitié de ces clous, en les trempant à demi dans une prétendue teinture. Rien n'est d'abord plus séduisant, ce n'est pourtant qu'un tour d'adresse. Ces clous qui paraissaient tout de fer, étaient néanmoins de deux pièces, une de fer et une d'or ou d'argent soudées au bout l'une de l'autre très proprement et recouvertes d'une couleur de fer qui disparaissait en la trempant dans leur liqueur. Tel était le clou moitié or et moitié fer, qu'on a vu autrefois dans le cabinet de M. le Grand-Duc de Toscane. Tels sont ceux que je présente aujourd'hui à la Compagnie, moitié argent et moitié fer. Tel était le couteau qu'un moine présenta autrefois à la reine Elisabeth en Angleterre dans les premières années de son règne, dont l'extrémité de la lame était d'or, aussi bien que ceux qu'un fameux charlatan répandit il y a quelques années en Provence, dont la lame était moitié argent et moitié fer. Il est vrai qu'on ajoute que celui-ci faisait cette opération sur des couteaux qu'on lui donnait et qu'il rendait au bout de quelque temps avec l'extrémité de la lame convertie en argent. Mais il y a lieu de penser que ce changement ne se faisait qu'en coupant le bout de la lame, et y soudant proprement un bout d'argent tout semblable.

« On a vu pareillement des pièces de monnaies ou des médailles moitié or et moitié argent. Ces pièces, disait-on, avaient été premièrement entièrement d'argent : mais en les trempant à demi dans une teinture philosophale, ou dans l'élixir des philosophes, cette moitié qui avait été trempée, s'était transmuée en or fin sans que la forme extérieure de la médaille ni ses caractères eussent été altérés considérablement.

« Je dis que cette médaille n'a jamais été toute d'argent, du moins cette partie qui est or, que ce sont deux portions de médailles, l'une d'or et l'autre d'argent, soudées très proprement, de manière que les figures et les caractères se rapportent fort exactement ; ce qui n'est pas bien difficile. Voici de quelle manière cela se fait, ou plutôt voici de quelle manière je jouerais ce jeu, si je voulais en imposer.

« Il faut avoir plusieurs médailles d'argent semblables, un peu grossièrement frappées, et même un peu usées : on en modèlera quelques-unes en sable, qu'on jetera en or ; il n'est pas même nécessaire qu'elles soient modelées dans un sable trop fin.

« Pour lors on coupera proprement une portion d'une des médailles d'argent, et une pareille portion d'une des médailles d'or. Après les avoir appropriées avec la lime, on fondera exactement la partie d'or avec la partie d'argent, prenant soin de les bien ajuster, en sorte que les caractères et figures se rapportent autant qu'il sera possible, et s'il y a quelque petit défaut, on le réparera avec le burin.

« La portion de la médaille qui se trouve en or, ayant été jetée en sable, paraît un peu grenue et plus grossière que la portion de la même médaille qui est en argent, et qui a été frappée, mais on donne ce défaut comme un effet, ou comme une preuve de la transmutation, parce qu'une certaine quantité d'argent occupant un plus grand volume qu'une pareille quantité d'or, le volume de l'ar-

gent se retire un peu en se changeant en or, et laisse des pores ou des espaces qui forment le grenu. Outre cela on a soin de tenir la partie qui est en or un peu plus mince que l'argent pour garder la vraisemblance, et ne mettre qu'autant d'or à peu près qu'il y avait d'argent.

« Outre cette première médaille, on en préparera une seconde de cette façon.

« On prend une médaille d'argent dont on émincie une moitié, en la limant dessus et dessous, sans toucher à l'autre, de sorte que la moitié de la médaille soit conservée entière, et qu'il ne reste de l'autre moitié qu'une lame mince de l'épaisseur environ d'une carte à jouer. On a une pareille médaille en or qu'on coupe en deux, et dont on prend la portion dont on a besoin, on la scie en deux dans son épaisseur, et l'on ajuste ces deux lames d'or de manière qu'elles recouvrent la partie émincie de la médaille d'argent, en observant que les figures et les caractères se rapportent, par ce moyen on a une médaille entière moitié argent et moitié or, dont la portion est fourrée d'argent.

« On présente cette médaille comme un exemple d'un argent qui n'est pas totalement transmué en or, pour n'avoir pas trempé assez longtemps dans l'élixir.

« On prépare enfin une troisième médaille d'argent dont on dore superficiellement la moitié dessus et dessous avec l'amalgame de mercure et d'or : et l'on fait passer cette médaille pour un argent qui n'a trempé que très peu de temps dans l'élixir.

« Lorsqu'on veut jouer ce jeu, on blanchit l'or de ces trois médailles avec un peu de mercure, en sorte qu'elles paraissent entièrement d'argent. Pour tromper encore mieux, celui qui se mêle de ce métier, et qui doit savoir bien escamoter, présente trois autres médailles d'argent toutes semblables et sans aucune préparation, et les laisse examiner à la compagnie qu'il veut tromper. En les reprenant, il leur substitue, sans qu'on en aperçoive, les médailles préparées ; il les dispose dans des verres, dans lesquels il verse suffisante quantité de son précieux élixir à la hauteur qui lui convient, il en retire ensuite ses médailles dans des temps marqués. Il les jette dans le feu, il les y laisse assez de temps pour exhaler le mercure qui blanchissait l'or. Enfin il retire du feu ces médailles qui paraissent moitié argent et moitié or, avec cette différence qu'en coupant une petite portion de chacune dans la partie qui paraît or, l'une n'est dorée qu'à la surface, l'autre est d'or à l'extérieur et d'argent dans le cœur, et la troisième est d'or dans toute sa substance.

« La chimie fournit encore à ces prétendus philosophes-chimistes des moyens plus subtiles pour tromper.

« Telle est une circonstance particulière que l'on raconte de l'or de l'une de ces prétendues médailles transmuées, qui est que cet or ne pesait guère plus qu'un égal volume d'argent, et que le grain de cet or était fort gros, peu serré et rempli de beaucoup de pores. Si cela est vrai dans toutes ces circonstances, comme on l'assure, c'est encore une nouvelle imposture qu'il n'est pas impossible d'imiter. On peut introduire dans l'or une matière beaucoup plus légère que ce métal, qui n'en altérera point la couleur, et qui n'abandonnera l'or ni dans le départ ni dans la coupelle. Cette matière beaucoup moins compacte, rendra son grain moins serré et sous un même volume, sa pesanteur beaucoup moindre, selon la quantité qu'on y en aura introduite.

« Passons à d'autres expériences imposantes. Le mercure chargé d'un peu de zinc, et passé sur le cuivre rouge, lui laisse une belle couleur d'or. Quelques préparations d'arsenic blanchissent le cuivre, et lui donnent la couleur de l'argent. Les prétendus philosophes produisent ces préparations comme des acheminements à des teintures qu'ils promettent de perfectionner.

« On fait bouillir le mercure avec le vert-de-gris, et il paraît que le mercure se fixe en partie ; ce qui n'est en effet qu'un amalgame du mercure avec le cuivre qui était contenu dans le verdet, ils donnent cette opération comme une véritable fixation du mercure.

« Tout le monde sait présentement la manière de changer les clous de cinabre en argent. Cet artifice est décrit dans plusieurs livres de chimie, c'est pourquoi je ne le répète point ici.

« On donne encore le procédé suivant comme une transmutation de cuivre en argent. On a une boîte ronde comme une boîte à savonnette, composée de deux calottes de cuivre rouge qui se joignent et ferment très juste. On remplit le bas de la boîte d'une poudre préparée pour cela : après avoir fermé la boîte et lutté les jointures, on la place dans un fourneau avec un feu modéré, suffisant pour rougir le fond de la boîte, mais non pas assez fort pour la fondre. On la laisse quelque temps dans cet état, après quoi on laisse éteindre le feu et on ouvre la boîte. On trouve la partie supérieure de la boîte convertie en partie en argent. La poudre dont on se sert en cette occasion est la chaux d'argent précipitée par le sel marin, ou autrement la lune cornée, qu'on étend avec quelque intermède convenable,

« Dans cette opération, la lune cornée, qui est le mélange de l'argent et de l'acide du sel marin, s'élève facilement au feu, et elle se sublime au haut de la boîte de cuivre. Mais, comme l'acide du sel marin s'unit avec les métaux et les pénètre très intimement, et comme il a, d'ailleurs, plus de rapport avec le cuivre qu'avec l'argent, à mesure qu'il pénètre le cuivre, au travers des pores duquel il s'exhale, il en ronge quelques parcelles qu'il emporte avec lui dans l'air, il dépose en leur place les particules d'argent qu'il avait enlevées, et il compose ainsi un nouveau dessus de boite, partie argent et partie cuivre.

« Quelques chimistes ont avancé qu'il était plus facile de faire de l'or que de le décomposer, c'est ce qui a engagé quelques-uns de nos prétendus philosophes de donner certaines opérations pour de vraies destructions d'or.

« Ils nous proposent des dissolvants, qui, digérés avec l'or, en tirent la teinture et laissent une portion de l'or qu'ils disent désanimé ou dépouillé de son soufre ou de sa teinture, parce qu'en le fondant, il est blanc ou d'un jaune pâle et fort aigre. Tel est, par exemple, l'esprit de nitre bezoardique. Mais cette prétendue décomposition de l'or n'est qu'une illusion. Ce dissolvant est quelquefois chargé d'une assez grande quantité de parties régulières d'antimoine qu'il a enlevées avec lui dans la distillation. Lorsqu'on le fait digérer sur l'or, il dissout bien à la vérité quelque portion d'or, parce que c'est une eau régale qui n'est pas assez chargée d'antimoine pour ne plus mordre sur l'or. De là vient la couleur jaune que ce dissolvant prend dans cette digestion. Il dépose ainsi dans les pores de l'or qui reste sans être dissous quelque petite portion de régule

qu'il tenait en dissolution, ce qui rend cet or pâle ou même blanc quand on vient à le refondre, selon la quantité des parties antimoniales qui s'y seront mêlées. Mais cet or que cet esprit tient en dissolution n'est nullement décomposé, comme il est aisé de s'en assurer par la précipitation.

« Il n'y a pas longtemps qu'on proposa à M. l'abbé Bignon une autre prétendue destruction de l'or, ou une manière de réduire ce métal en une simple terre, qu'on ne peut plus refondre en or. Pour cela on faisait fondre l'or dans un creuset avec environ trente fois autant d'une poudre préparée. Le tout étant bien fondu, on tirait la matière du feu qu'on laissait refroidir en masse saline. On la laissait résoudre en liqueur à l'humidité de la cave, et l'on passait ensuite cette liqueur par le papier gris sur lequel il restait une poudre noire environ du poids de l'or qui avait été employé. Cette poudre, mise à toute épreuve, ne donnait plus aucun indice d'or, d'où on concluait que l'or était décomposé et réduit en sa terre première.

« Nous fûmes chargés, M. de Réaumur, M. Lémery et moi, d'examiner cette opération, et nous jugeâmes que ce n'était pas assez d'observer cette terre fixe, qu'il fallait encore faire attention à la liqueur passée par le filtre, où il y avait toute apparence qu'on trouverait l'or, supposé que la poudre dont on s'était servi pour intermède n'en eut pas enlevé une partie pendant la fonte.

« Mais, ayant bientôt après examiné la poudre dont on se servait pour cette opération, nous trouvâmes que c'était un composé de crême de tartre, de soufre et d'un peu de salpêtre.

« Nous ne doutâmes plus pour lors que l'or ne fût passé dans la liqueur, car ces matières détonées et fondues ensemble forment une espèce d'*hépar sulphuris*, dans lequel l'or et les autres métaux sont facilement dissous, de manière que lorsqu'on laisse résoudre à l'air humide cet *hepar sulphuris* chargé d'or, il se résout en liqueur rougeâtre, avec laquelle l'or reste entièrement uni, et il passe avec ce même or au travers du papier gris. La terre fixe qui reste sur le filtre est la cendre que laisse la crême de tartre après sa calcination et qu'on nous voulait donner pour un or désanimé ou décomposé.

« C'est avec ces artifices ou de semblables que tant de gens ont été trompés.

« Il y a même toute apparence que ces fameuses histoires de la transmutation des métaux en or ou en argent par le moyen de la poudre de projection ou des élixirs philosophiques n'étaient rien autre chose que l'effet de quelques supercheries semblables ; d'autant plus que ces prétendus philosophes n'en laissent jamais voir qu'une ou deux épreuves, après lesquelles ils disparaissent : ou bien les procédés pour faire leur poudre ou leur teinture, après avoir réussi dans quelques occasions, ont cessé d'avoir leur effet, soit parce que les vaisseaux qu'on avait garnis d'or secrètement ont été tous employés, ou parce que les matières qui avaient été chargées d'or ont été consommées.

« Ce qui peut en imposer le plus dans les histoires que l'on raconte de ces prétendus philosophes, c'est le désintéressement qu'ils marquent dans quelques occasions où ils abandonnent le profit de ces transmutations, et l'honneur même qu'ils pourraient en retirer. Mais ce faux désintéressement est une des plus grandes supercheries, car il sert à répandre et à entretenir l'opinion de la pos-

sibilité de la pierre philosophale, qui leur donne moyen par la suite d'exercer d'autant mieux leurs supercheries, et de se dédommager amplement de leurs avances. »

Il ne nous reste plus maintenant qu'à emprunter l'histoire du dernier alchimiste dont fasse mention les annales du *Grand-Œuvre*, à l'ouvrage de M. Louis Figuier intitulé l'*Alchimie et les Alchimistes* :

« Dévoiler les fraudes des alchimistes, c'était, sans aucun doute, un moyen excellent de prouver à tous l'inanité de leur prétendue science. Ce fut là, en effet, le coup le plus sûr porté à une science qui commençait d'ailleurs à décourager ses défenseurs par la longue série de déceptions qu'elle avait infligée à leurs espérances. Un évènement arrivé en Angleterre, contribua encore à ouvrir les yeux du public et à démontrer la réalité des accusations portées contre les adeptes. En 1783, le chimiste James Price, qui avait plusieurs fois exécuté avec succès des transmutations publiques, soumis par les membres de la *Société royale* de Londres à une surveillance plus sévère, et pressé de manière à ne pouvoir tromper les assistants, s'empoisonna sous les yeux même des personnes convoquées pour être témoins de ses prodiges. Ce fait produisit à cette époque beaucoup d'impression en Angleterre ; nous en rappellerons les principaux détails.

« James Price, homme riche et savant, était médecin à Guilford. Il s'occupait de chimie, et son nom est resté attaché, dans cette science, à quelques travaux intéressants. Il eut le travers de se jeter dans les folies alchimiques, et s'imagina, en 1781, avoir réussi à composer une poudre propre à changer en or le mercure et l'argent. Mais cette poudre avait de si faibles vertus, le profit qu'on pouvait en retirer était si médiocre, et les expériences si pénibles, qu'il hésita pendant deux ans à rendre publique sa prétendue découverte. Il se décida néanmoins à la confier à quelques amis. Le P. Amlerson, naturaliste zélé et chimiste habile, les frères Russel, conseillers à Guilford, et le capitaine Grose, connu par quelques écrits sur l'antiquité, furent ses premiers confidents.

« A mesure que le bruit de ses opérations se répandait au dehors, Price s'enhardissait davantage, et il finit par acquérir une confiance en lui-même qui lui avait manqué jusque-là. De l'art de se tromper soi-même à l'art de tromper les autres, il n'y a qu'un pas. En 1782, Price montrait à qui voulait les voir deux poudres rouge et blanche avec lesquelles il transmuait à volonté les métaux vils en argent ou en or. Il exécuta plusieurs transmutations publiques, et pour répondre d'une manière péremptoire aux objections qu'elles avaient provoquées, il institua une série d'expériences qui furent exécutées à Guilford dans son laboratoire, en présence d'un grand nombre de personnes distinguées de cette ville. Ces expériences, qui durèrent deux mois, consistèrent surtout à agir sur le mercure ou sur ses amalgames, au moyen de ses deux poudres. L'opérateur transmuait à volonté ce métal en argent ou en or. Il faisait souvent usage d'huile de naphte pour ajouter au mercure, qui devenait mat et épais par son mélange avec ce liquide. Le borax et le charbon de bois jouaient aussi un rôle comme ingrédients dans les opérations. Les expériences ne donnaient en général que de petites quantités de métaux précieux ; mais, dans la neuvième séance, qui eut

lieu le 30 mai 1782, et dans laquelle on laissa le chimiste opérer seul, on obtint, avec soixante onces de mercure, un lingot d'argent pesant deux onces et demie. La quantité de poudre philosophale employée fut de douze grains. Le lingot d'argent provenant de cette expérience fut offert en présent au roi d'Angleterre, George III.

« Pour donner toute publicité à ces expériences, James Price en fit imprimer, à Londres, les procès-verbaux détaillés sous le titre de *Relation de quelques expériences sur le mercure, l'or et l'argent*. Ces procès-verbaux portent la signature des principaux témoins des expériences : outre les noms de Russel, Amlerson et Grose, on y remarque ceux de lord Onslow, lord King, lord Palmerston, les chevaliers Gartwaide, Robert Parker, Manning, Polle, le docteur Spence, le capitaine Hausten, les lieutenants Grose et Hollamby, les sieurs Philippe Clarke, Philippe Norton, Fulham, Robinson, Godschall, Gregory et Smith, noms aujourd'hui inconnus.

« Cependant James Price était membre de la *Société royale* des sciences de Londres. Comme les croyances alchimiques avaient depuis quelque temps perdu leur prestige, la Société voulut savoir le fond de l'affaire. Le chimiste fut donc sommé de répéter ses expériences devant une commission choisie parmi ses membres, et composée des deux chimistes Kirwan et Higgins. James Price refusa de répéter devant eux ses expériences de Guilford. Il donnait pour prétexte que sa provision de pierre philosophale était épuisée, et qu'il fallait beaucoup de temps pour en préparer d'autre. Il alléguait encore que, faisant partie de la Société des Rose-Croix, il ne pouvait divulguer un des secrets de sa confrérie. Mais toutes ces défaites étaient jugées à leur véritable valeur, et ses amis le pressaient de toutes manières d'obéir au vœu de la *Société royale*. Un des membres les plus illustres de cette Société, sir Joseph Banks, insista surtout pour lui faire comprendre jusqu'à quel point son honneur et celui de la compagnie scientifique dont il était membre étaient engagés dans cette affaire.

« Ainsi poussé à bout, James Price se décida à recommencer ses expériences afin de préparer une nouvelle quantité de sa poudre transmutatoire. Au mois de janvier 1783, il partit pour Guilford, afin de s'y livrer à ses recherches, annonçant son retour pour le mois suivant.

« Arrivé à Guilford, il s'enferma dans son laboratoire. Ensuite, avant de rien entreprendre, il commença par préparer une certaine quantité d'eau de laurier-cerise, poison très violent. Il écrivit ensuite son testament, qui commençait par ces mots : « Me croyant sur le point de partir pour un monde plus sûr, je consigne ici mes dispositions dernières.... » Ce n'est qu'après ces prélimaires sinistres qu'il se mit au travail.

« Six mois se passèrent sans que l'on entendît parler à Londres du chimiste Price. Au bout de ce temps, on apprit son retour, mais, comme on assurait qu'il revenait sans avoir réussi dans sa tentative, tous ses amis les plus chers l'abandonnèrent au juste mépris que méritait sa conduite. Ce ne fut donc pas sans surprise que la *Société royale* reçut de James Price la prière de se rendre en corps, à un jour désigné du mois d'août 1783, dans son laboratoire. Deux ou trois personnes seulement, parmi tous les membres de la Société, crurent devoir

répondre à l'invitation de leur collègue. James Price ne put résister à cette dernière marque de mépris. Il passa dans un petit cabinet attenant à son laboratoire et avala tout le contenu du flaçon d'eau de laurier-cerise qu'il avait rapporté de Guilford. Quand on reconnut, à l'altération de ses traits, les signes du poison, on s'empressa de lui chercher des secours ; mais il était trop tard, et les médecins qui accoururent le trouvèrent mort. Le docteur Price laissait, par son testament, une fortune de soixante-dix mille thalers, avec une rente de huit mille thalers qu'il distribuait à ses amis. »

Aujourd'hui l'alchimie est morte, ou à peu près. Cependant quelques rares alchimistes existent encore actuellement, il faut l'avouer. Et tout dernièrement on pouvait lire, placardée sur les murs de Paris, une affiche annonçant une conférence sur l'art de faire de l'or. Mais ils n'exercent plus aucune influence, même sur le vulgaire troupeau des ignorants.

Enfin était réservée au XVIIIe siècle la création de la chimie scientifique. Commencée par les travaux de Black, des deux Geoffroy, de Lémery, de Rouelle, de Macquer, de Schéele, de Bergman, de Priestley, etc., elle fut définitivement édifiée par Lavoisier « d'immortelle mémoire. »

PREMIÈRE PARTIE

HISTOIRE

DES

GRANDES THÉORIES CHIMIQUES

HISTOIRE DE LA CHIMIE

CHAPITRE PREMIER

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE.
ATOMISME. — HYPOTHÈSES ACTUELLES SUR LA CONSTITUTION DE LA MATIÈRE.
HYPOTHÈSES ACTUELLES SUR L'UNITÉ DE LA MATIÈRE.

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE.

La théorie des éléments irréductibles fut difficile à instituer, car elle impliquait un nombre considérable d'essais d'analyse afin de discerner dans la multitude de corps que nous offre la nature, ceux qu'il est possible de décomposer et ceux qui résistent à toute tentative de décomposition. On ne rencontre, en effet, que fort peu d'éléments à l'état de pureté ; la plupart d'entre eux sont au contraire engagés dans des combinaisons, desquelles il est difficile de les isoler. Or pour reconnaître qu'un corps est véritablement simple ou pour dégager un élément d'une combinaison dans laquelle il est englobé, il faut avoir en mains un certain nombre de procédés analytiques, qui firent défaut aux chimistes jusqu'à la fin du XVIIIe siècle. En outre, en présence de la mutabilité générale des composés, reconnue par expérience, n'était-il pas logique de supposer que la matière était constituée par un nombre très petit de corps simples unis entre eux, et que tous les corps, même les éléments, ne différaient pas dans leur essence, mais seulement dans la proportion des quelques principes élémentaires qui entraient dans leur composition.

De cette idée sur la constitution des corps, découle tout naturellement les vaines tentatives de transmutation des éléments les uns dans les autres, qui préoccupèrent pendant si longtemps tous les chimistes.

Le nombre des éléments admis dans la science varia avec les époques.

Thalès, Xénophanes, Anaximène, Héraclite ne reconnaissaient qu'un seul élément.

Thalès (né environ 640 ans avant J.-C.) considérait l'eau comme le principe de toutes choses ; l'eau étant la seule matière ou la semence de l'univers, c'est en

se raréfiant ou en se condensant qu'elle produit tous les corps. A son plus haut degré de dilatation, elle est le feu ; à son plus haut degré de condensation, la terre ; l'air tient le milieu entre ces deux extrêmes.

On ne sait pas exactement quel était l'élément reconnu par Xénophanes (62(ans environ av. J.-C.) ; les uns veulent qu'il ait fait tout dériver de la terre, le autres, de l'eau.

Anaximène (500 ans environ av. J.-C.) regardait l'air comme le principe d toutes choses. Suivant lui, l'air a pour attributs fondamentaux, l'immensité l'infinité et le mouvement éternel ; grâce à ce mouvement éternel, l'air subit un série de dilatation et de condensation qui produisent d'un côté, le feu, de l'au- tre, la terre et l'eau, lesquelles à leur tour donnent naissance à tous les autre corps.

Pour Héraclite (vers 540 av. J.-C.) c'est le feu qui est l'élément générateur et c'est de ses transformations, soit qu'il se raréfie, soit qu'il se condense, qu naissent toutes choses. Le feu en se condensant devient vapeur ; cette vapeur e prenant de la consistance devient eau ; l'eau, par l'effet d'une nouvelle conden- sation, devient terre. Inversement, la terre en se raréfiant se change en eau, d laquelle vient à peu près tout le reste, par le moyen d'une évaporation qui s produit à sa surface.

Archélaüs (vers 470 av. J.-C.) admet une dualité d'éléments primordiaux Mais quels étaient ces deux éléments ? Diogène Laerce les mentionne sous le dénominations de chaud et de froid, ce qui vraisemblablement signifie le fe et l'eau. Primitivement confondus, ces deux principes se séparèrent, et, e vertu de l'action du feu sur l'eau, prirent naissance la terre et l'air.

Anaximandre (610 environ av. J.-C.) ne reconnaissait aucun des éléments qu de son temps ou après lui étaient et furent considérés comme tels. Suivant lui le principe des choses n'est ni la terre, ni l'air, ni le feu, ni l'eau, soit pris isolé ment, soit pris collectivement. Le principe de toutes choses pour Anaximandre c'est *l'infini*. Mais qu'entendait-il par l'infini ? D'après Aristote, c'était une sort de chaos primitif dans lequel se trouvaient confondus tous les éléments de choses. Son infini était immuable quant au fond, mais variable quant à ses par ties. En vertu de cette dernière propriété, Anaximandre expliquait le passag du chaos à l'état actuel de l'univers. Une série de modifications eurent lieu, no dans la constitution intime des principes qui, pris chacun en soi, furent dan l'origine ce qu'ils devaient être toujours, mais dans leur juxtaposition, dan leurs combinaisons, dans leurs rapports. Un dégagement s'opéra, grâce au mou vement éternel, attribut essentiel du chaos primitif, et de ce dégagement résult graduellement la séparation des contraires et l'agrégation des éléments similai res. C'est ainsi que toutes les choses furent créées.

Empédocle (vers 440 av. J.-C.), le premier, reconnut quatre éléments : le feu l'air, l'eau et la terre. Selon lui, ces éléments sont composés d'une multitude d particules très petites, indivisibles et insécables, qui sont les véritables princi pes des corps de la nature. L'air est constitué par des particules qui sont homo gènes entre elles; de même l'eau, la terre, etc. Mais les éléments dont se compo

sent les corps ne sont pas tous homogènes, c'est-à-dire de même espèce ; car les particules élémentaires de l'air se combinent avec celle de l'eau pour donner naissance à tel ou tel corps, et ainsi des autres. Le feu est le principe actif par excellence ; les autres éléments se comportent d'une manière plutôt passive, comme des masses inertes.

Il explique le mouvement des éléments par deux principes immatériels distincts, dont l'un approche les éléments et dont l'autre les éloigne. Il donna au premier le nom de φιλία, amour, et au second celui de νεῖκος, discorde.

Anaxagore (vers 500 av. J.-C.) admit un grand nombre d'éléments. Pour lui, la matière ne se réduit pas à un élément unique, à une substance homogène, eau, air ou feu, pouvant se transformer en d'autres substances. Il y a, au contraire, une infinité d'éléments primitifs, auxquels il donne le nom d'*homéoméries*, qui par leurs combinaisons engendrent tous les corps connus. Ces germes des choses existent en quantité innombrable et sont infiniment petits, incréés, indestructibles, éternellement invariables quant à leur essence. La somme de ces principes premiers est toujours la même ; il ne peut rien s'en perdre, rien s'y ajouter. Rien ne s'engendre *ex nihilo*, et rien ne se perd ; les choses se forment par l'agglomération des germes préexistants, et disparaissent par la désagrégation de ces germes qui, d'ailleurs, continuent d'exister.

Aristote ajouta un cinquième élément, l'éther, aux quatre élements d'Empédocle. L'éther, dont il formait le ciel, n'avait ni légèreté, ni pesanteur, il était incorruptible, éternel, et se mouvait perpétuellement dans une direction circulaire.

La théorie des quatre éléments subsista presque jusqu'à la fin du XVIII[e] siècle. Macquer, dans la deuxième édition de son *Dictionnaire de chimie*, définit ainsi ce qu'on doit entendre par éléments :

« On donne en chimie le nom d'éléments aux corps qui sont d'une telle simplicité, que tous les efforts de l'art sont insuffisants pour les décomposer et même pour leur causer aucune espèce d'altération, et qui, d'autre part, entrent comme principe ou parties constituantes dans la combinaison des autres corps, qu'on nomme pour cette raison *corps composés*.

« Les corps auxquels on a reconnu cette simplicité sont ; le *feu*, l'*air*, l'*eau* et la *terre* la plus pure ; parce qu'en effet les analyses les plus complètes et les plus exactes qu'on ait pu faire jusqu'à présent, n'ont jamais produit autre chose, en dernier ressort, que les unes ou les autres de ces quatre substances, ou toutes les quatre, suivant la nature des corps qui ont été décomposés.

« Il est très possible que ces substances, quoique réputées simples, ne le soient pas, qu'elles soient même très composées, qu'elles résultent de l'union de plusieurs autres substances plus simples ou qu'elles soient transmuables de l'une en l'autre, comme le pense M. le comte de Buffon ; mais comme l'expérience n'apprend absolument rien sur cela, on peut sans inconvénient, on doit même regarder en chimie le feu, l'air, l'eau et la terre comme des corps simples, parce que, en effet, ils agissent comme tels dans toutes les opérations de cet art. »

Cependant, la théorie des quatre éléments ne fut pas admise par tous les chimistes.

Les alchimistes admirent pendant un certain temps que les métaux étaient

composés de deux éléments, le soufre et le mercure, auxquels Geber en ajouta un troisième, l'arsenic. Mais ce soufre, ce mercure, cet arsenic n'ont rien de commun avec les corps dont ils portent les noms et que l'on trouve dans la nature ; ce sont des substances toutes particulières. Les métaux sont donc constitués par l'union de deux ou trois éléments, et la proportion de ceux-ci varie pour chacun des métaux. Richard l'Anglais, qui vivait au XIV[e] siècle, explique pourquoi le mercure et le soufre sont considérés comme les éléments des métaux : « Les métaux tels que le plomb et l'étain, ont, quand ils sont à l'état de fusion, l'aspect du mercure ordinaire, et, en les combinant avec le soufre, on obtient toutes les colorations possibles. »

Au XVI[e] siècle, Paracelse admettait cinq principes : il nommait *esprit* ou *mercure* tout ce qui était volatil et odorant ; *soufre* ou *huile*, tout ce qui était inflammable ; *phlegme* ou *eau*, tout ce qui était liquide ou insipide ; *terre*, tout ce qui était sec, insipide, fixe et insoluble ; *sel*, tout ce qui était sapide et soluble.

Becher, au XVII[e] siècle, simplifia les idées de Paracelse sur les principes chimiques ; il n'en admit que deux : la *terre* et l'*eau* ; le premier pour tout ce qui était sec, le second pour tout ce qui était humide. Mais il distingua trois principes terreux : 1° la *terre vitrifiable*, celle du sable, des cailloux et du cristal de roche ; c'était pour lui le principe de la sécheresse, de la fixité, de l'infusibilité et de la dureté ; 2° la *terre inflammable*, source de la combustibilité, c'est ce que Stahl nomma plus tard *phlogistique* ; 3° la *terre mercurielle*, principe de la volatilité et de la pesanteur qui, combinée avec les deux autres terres, était propre à former les métaux.

Vers la même époque, Boyle, dans son *Sceptical chymist*, attaqua la nature élémentaire de la terre, de l'air, de l'eau et du feu. Il pense qu'il ne faut pas s'astreindre au nombre de 2, de 3, de 4 ou de 5 éléments, et qu'il arrivera peut-être un jour où l'on en découvrira un nombre beaucoup plus considérable. « Il est, dit-il, très possible que tel corps composé renferme seulement deux éléments particuliers ; tel autre, trois ; tel autre, quatre, etc. ; de manière qu'il pourrait y avoir des substances qui se composeraient chacune d'un nombre différent d'éléments. Bien plus, tel composé pourrait avoir des éléments tout différents, d'après leur essence, de ceux d'un autre composé, comme il y a des mots qui ne renferment pas les mêmes lettres. » Il attaqua également la théorie alchimique sur la constitution des métaux : « Je voudrais bien savoir, dit-il, comment on parviendrait à décomposer l'or en soufre, en mercure et en sel ; je m'engagerais à payer tous les frais de cette opération. J'avoue que, pour mon compte, je n'ai jamais pu y réussir. »

Stalh, des trois terres de Becker, n'en admit que deux : la *terre vitrifiable* et la *terre inflammable*, et révoqua en doute l'existence de la troisième, comme ne lui paraissant pas suffisamment démontrée. Il reconnut comme éléments le feu, l'air, l'eau et la terre ; et, à l'exemple d'Empédocle, il pensa que les principes qui composaient chacun de ces éléments étaient d'une nature particulière.

Nicolas Le Fèvre ajouta un nouvel élément à ceux de Paracelse, et lui donna le non d'*esprit universel*.

« Cette substance spirituelle, dit-il, qui est la première et l'unique semence de

toutes choses, a trois substances distinctes et non pas différentes en soi-même ; car elle est homogène, comme nous avons dit ; mais parce qu'il se trouve en elle un chaud, un humide et un sec, et que tous trois sont distincts entre eux, et non pas différents, nous disons que les trois ne sont qu'une même essence et une même substance radicale : autrement, comme la nature est une, simple et homogène, il ne se trouverait cependant en la nature rien qui fut un, simple et homogène, parce que les principes séminaux de ces substances seraient hétérogènes, ce qui ne peut être à cause des grands inconvénients qui s'en suivraient; car si le chaud était différent de l'humide, il ne pourrait en être nourri, comme il le nourrit nécessairement, à cause que la nourriture ne se fait pas de choses différentes, mais de choses semblables. . . . . . .

« Concluons donc que cette substance radicale et fondamentale de toutes choses, est véritablement unique en essence, mais qu'elle est triple en nomination ; car, à raison de son feu naturel, elle est appelée soufre; à raison de son humide, qui est le propre aliment de ce feu, elle est nommée mercure; enfin, à raison de ce sec radical qui est le ciment et la liaison de cet humide et de ce feu, on l'appelle sel. »

Après la lecture de ce document, comprenne qui pourra ce que Le Fèvre entendait par l'*esprit universel*.

Les péripatéticiens trouvaient dans la flamme du bois qui brûle, dans la fumée qui s'en exhale, dans l'eau qui en suinte et dans la cendre qu'il laisse, les quatre éléments. Suivant Le Fèvre, cette opération ne met pas en évidence tous les principes de la matière ; pour les obtenir, il faut les rechercher dans les produits de la distillation.

« Ils disent qu'on découvre manifestement quatre substances diverses lorsque le bois est brûlé par le feu, et assurent que ce sont les quatre éléments qui composaient le mixte avant sa destruction. Examinons s'ils ont tout vu et s'ils nous ont ôté toute l'occasion d'en chercher davantage.

« Ils fondent leur raisonnement sur l'expérience qui suit : les quatre éléments, disent-ils, se manifestent à nos sens, lorsque le bois est examiné et consommé par le feu, la fumée représente l'air, l'humidité qui sort par les extrémités du bois représente l'eau, et la cendre représente la terre. D'où ils tirent cette conséquence, que puisque nous ne voyons que ces quatre substances, qu'il n'y avait aussi qu'elles qui composaient le mixte. Mais encore qu'il soit vrai que ce soit là tout ce qui se peut voir dans cette grossière opération, si est-ce que si on prend la peine de la faire plus artistement et plus exactement, on ne manquera jamais d'y trouver quelque chose davantage : car si vous prenez la peine d'enfermer des copeaux ou de la sciure de bois dans une retorte bien lutée, et que vous adaptiez un ample récipient au col de cette retorte, que vous donniez ensuite un feu bien gradué, vous trouverez deux substances, qui ne peuvent tomber sous nos sens sans cet artifice, et c'est sur cela que les péripatéticiens et les philosophes chimiques sont en grand débat ; c'est pourquoi je trouve nécessaire de les accorder avant que de passer outre ; pour cet effet, avouons aux uns et aux autres que les principes et les éléments se rencontrent dans les mixtes ; mais voyons de quelle façon. Lorsque les premiers disent que la fumée qui sort

du bois qui se brûle représente l'air, nous disons qu'ils ont raison, car ce n'est que par similitude et par ressemblance que cette fumée se peut appeler air; ce n'est pas de l'air, en effet; mais il l'est seulement par dénomination, parce que l'expérience fait voir que lorsque cette fumée est retenue dans un récipient, qu'elle a des qualités bien différentes de celles de l'air, ce qui fait juger qu'elle ne peut être ainsi appelée que par analogie, et voici la différence qui est entre les uns et les autres touchant cette substance, c'est que les péripatéticiens l'appellent air,et les chimistes la nomment mercure ; laissons les disputer des noms, puisque nous convenons ensemble de la chose.

« Venons à l'autre élément des péripatéticiens qui est le feu, et à l'autre principe des chimistes qui est le soufre, et voyons en quoi ils sont différents et en quoi ils s'accordent. Les premiers disent que dans l'action qui brûle le bois, que le feu se découvre manifestement à nos sens ; mais on leur répond à cette expérience si sensible, que ce qui détruit le mixte ne peut être principe de composition, mais que c'est plutôt un principe de destruction ; que s'ils disent que le feu n'est pas actuellement dans le mixte, mais qu'il y est seulement en puissance, c'est proprement en ce point que je veux les accorder avec les chimistes, qui nomment soufre ce feu potentiel des péripatéticiens. Je décide donc leur différend, en disant que le feu que nous voyons sortir du bois qui brûle n'est rien autre chose que le soufre du bois actué, parce que l'actuation du soufre consiste en son inflammation. Pour ce qui est de ce qu'ils veulent faire passer les cendres pour l'élément de la terre: le sel qui se tire de ces cendres par lixiviation doit persuader abondamment ces philosophes que les chimistes ont autant ou plus de raison qu'eux, dans l'établissement du nombre de leurs principes. »

Après Becher et depuis Stahl, surtout après les travaux de Boyle et de Hales sur l'air, on revint à la théorie des quatre éléments. Cependant, quelques chimistes, tout en conservant au feu, à l'air, à l'eau et à la terre le nom d'éléments, les considèrent comme formés de principes encore plus simples, qu'ils nommèrent les parties constituantes des éléments. C'était de leur part une pure hypothèse, car leurs moyens expérimentaux ne leur avaient pas permis jusque-là de décomposer ces éléments et d'en montrer les parties constituantes. Ils avaient en même temps donné le nom de principes aux matières, très compliquées cependant, qu'ils retiraient immédiatement des végétaux. Afin de mettre un certain ordre dans leur manière de distinguer les principes, ils reconnaissaient l'existence de principes primitifs et de principes secondaires, de principes prochains et de principes éloignés, de principes principiés et de principes principiants. Les principes primitifs étaient ceux qu'on ne pouvait pas décomposer et qui composaient primitivement les corps ; les principes secondaires étaient constitués par les principes primitifs. Les principes prochains étaient ceux qu'on obtenait d'une première ou d'une prochaine décomposition. Les principes éloignés qui, par leur union entre eux, formaient les principes prochains, étaient obtenus par la décomposition des principes prochains ; ceux-ci étaient encore nommés principes principiés, et ceux-là les principes principiants.

Vers la fin du XVIIIe siècle, les expériences de Lavoisier renversèrent définitivement la théorie des quatre éléments.

Lavoisier donna la vraie définition de ce qu'on doit entendre par le mot élément : « Si nous attachons, dit-il, au nom d'éléments ou de principes des corps l'idée du dernier terme auquel parvient l'analyse, toutes les substances que nous n'avons encore pu décomposer par aucun moyen, sont pour nous des éléments; non pas que nous puissions assurer que ces corps que nous regardons comme simples, ne soient pas eux-mêmes composés de deux ou même d'un plus grand nombre de principes, mais puisque ces principes ne se séparent jamais, ou plutôt puisque nous n'avons aucun moyen de les séparer, ils agissent à notre égard à la manière des corps simples, et nous ne devons les supposer composés qu'au moment où l'expérience et l'observation nous en auront fourni la preuve. »

Lavoisier n'accordait pas aux métaux et aux corps non métalliques indécomposables, connus de son temps, le caractère de substances élémentaires vraies. Soit parce qu'il répugnait à son esprit de considérer la matière comme formée par un grand nombre de corps simples, soit parce qu'il obéissait à certaines idées qu'il n'eut pas le temps peut-être de nous faire connaître, Lavoisier, tout en établissant l'existence de trente-deux corps indécomposables par les moyens connus de son temps, admit cependant l'existence d'une classe de corps encore plus simples, qu'il rangea dans une catégorie spéciale sous ce titre : *Substances simples qui appartiennent aux trois règnes et qu'on peut regarder comme les éléments des corps.* Dans cette classe il met : la lumière, le calorique, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène.

Tableau des substances simples, suivant Lavoisier.

Substances simples qui appartiennent aux trois règnes et qu'on peut regarder comme les éléments des corps.	Lumière. Calorique. Oxygène. Azote. Hydrogène.
Substances simples non métalliques oxydables et acidifiables.	Soufre. Phosphore. Carbone. Radical muriatique. — fluorique. — boracique.
Substances simples métalliques oxydables et acidifiables.	Antimoine. Argent. Arsenic. Bismuth. Cobalt. Cuivre. Etain. Fer. Manganèse. Mercure. Molybdène.

Substances simples métalliques oxydables et acidifiables. (*Suite*)	Nickel. Or. Platine. Plomb. Tungstène. Zinc.
Substances simples salifiables terreuses.	Chaux. Magnésie. Baryte. Alumine. Silice.

Il faut remarquer que pour Lavoisier et son école, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote ne sont des corps simples que dans les combinaisons où ils entrent. A l'état libre, ils sont unis au calorique qui les maintient sous la forme gazeuse. Ainsi Fourcroy, dans son *Système des connaissances chimiques*, distingue l'oxygène du gaz oxygène, l'azote du gaz azote, etc.

Lavoisier prévient qu'il n'a pas rangé, parmi les corps simples, la potasse et la soude, « parce que ces substances sont évidemment composées, quoiqu'on ignore cependant encore la nature des principes qui entrent dans leur combinaison. »

« Il est à présumer, ajoute-t-il, que les terres cesseront bientôt d'être comptées au nombre des substances simples ; elles sont les seules de toute cette classe qui n'aient point de tendance à s'unir à l'oxygène, et je suis bien porté à croire que cette indifférence pour l'oxygène, s'il m'est permis de me servir de cette expression, tient à ce qu'elles en sont déjà saturées. Les terres, dans cette manière de voir, seraient des substances simples, peut-être des oxydes métalliques oxygénés jusqu'à un certain point. »

Cependant, malgré les découvertes de Lavoisier, quelques chimistes niaient encore énergiquement la composition de l'air et de l'eau. Baumé écrivait en 1797 :

« Les éléments ou principes primitifs des corps, établis par Empédocle, Aristote et par beaucoup de philosophes de la Grèce aussi anciens, ont été reconnus et confirmés par les physiciens de tous les siècles et de toutes les nations. Il n'était pas trop présumable que les quatre éléments, regardés comme tels depuis plus de deux mille ans, seraient mis de nos jours au nombre des substances composées, et qu'on donnerait avec la plus grande confiance, comme certains, des procédés pour décomposer l'eau et l'air ; et des raisonnements absurdes pour ne rien dire de plus, pour nier l'existence du feu et de la terre. Les propriétés élémentaires reconnues aux quatre substances ci-dessus nommées tiennent à toutes les connaissances physiques et chimiques acquises jusqu'à présent ; les mêmes propriétés ont servi de base à une infinité de découvertes et de théories plus lumineuses les unes que les autres, auxquelles il faudrait ôter aujourd'hui toute croyance, si le feu, l'air, l'eau et la terre étaient reconnus pour n'être plus des éléments. »

Baumé mourut en 1804 toujours fidèle à la doctrine des quatre éléments.

On connait aujourd'hui 67 corps simples ou éléments. Mais il faut remarquer que des corps, qui aujourd'hui sont considérés comme simples, peuvent ne pas l'être en réalité, et qu'un jour peut-être ils seront amenés à un état de composition plus élémentaire par des procédés que nous ignorons encore, mais que la science peut nous apprendre plus tard. Si le nombre des corps simples tend à diminuer à mesure que nos moyens de décomposition augmentent de puissance. il est possible, d'autre part, que de nouvelles recherches amènent la découverte de corps simples que nous ne connaissons pas encore. Le nombre des corps simples n'a donc rien d'absolu ; il peut diminuer ou augmenter avec le temps.

ATOMISME

L'expérience nous apprend que la matière est divisible. Prenons un morceau de craie ou de verre,et soumettons-le aux chocs d'un marteau. Nous le subdiviserons ainsi en un grand nombre de fragments ; continuons la même opération sur l'un de ces fragments, et nous obtiendrons des parcelles de plus en plus ténues, dont les dimensions, à un moment donné, ne seront plus appréciables à la vue. Mais on conçoit mathématiquement que ces petites particules qui échappent à nos sens imparfaits puissent, malgré leur extrême petitesse, être encore subdivisées, car elles offrent un certain volume, et il est possible à notre esprit de les supposer divisées en deux ou plusieurs parties. Théoriquement, la matière semble donc être divisible à l'infini.

Cependant la découverte de certaines lois régissant la matière, notamment celle des combinaisons chimiques des corps entre eux suivant des proportions définies, a fait reconnaître au contraire que sa divisibilité est limitée. On a été conduit ainsi à admettre que la matière se compose de particules dont les dimensions, quoique finies, sont si petites, qu'elles échappent à notre œil armé des instruments grossissants les plus puissants. On a donné à ces particules le nom d'*atomes* (ατεμνω, insécable), lorsque le corps est simple ; quand un de ces atomes se réunit avec un ou plusieurs atomes d'un autre corps simple, leur combinaison forme une molécule (*molecula*, petite masse). Ainsi la molécule est le dernier terme de division d'un corps composé, comme l'atome est celui des corps simples ; si on poussait la division d'une molécule plus loin, les atomes dont elle est formée se sépareraient, et la nature du corps composé serait changée.

Telle est actuellement le sens que les chimistes attachent au mot *atome*.

La théorie des atomes est née très probablement des spéculations de la philosophie grecque, quoique cependant on l'ait trouvée aussi dans l'Inde, où elle fait partie du système philosophique *Vaisechika*, dont l'auteur Kanada était peut-être contemporain de Thalès et de Pythagore.

Quoi qu'il en soit, on considère Leucippe (500 ans av. J.-C.) comme le créateur de l'atomisme. Contrairement à l'Ecole éléatique, Leucippe admet l'existence du

vide, en s'en rapportant au témoignage des sens, et considère la matière comme une éponge, dont les grains isolés nagent dans le vide. Ces grains sont solides, pleins, impénétrables, infiniment petits. Avec l'élément matériel, l'espace ou le vide, et le mouvement, Leucippe construit le monde. Les éléments matériels diffèrent de figure, ce qui explique la dissemblance des diverses sortes de matière que nous observons ; du reste, en faisant varier seulement l'ordre et la disposition des éléments matériels, des corps tout différents peuvent prendre naissance.

Il assimile les éléments identiques en nombre et en nature, mais diversement groupés et produisant ainsi des matières différentes, à des lettres qui, suivant la disposition qu'on leur donne, peuvent également bien composer une comédie ou une tragédie.

Remarquons que Leucippe se borne à admettre les éléments matériels, le vide et le mouvement, sans se prononcer sur la divisibilité de la matière et sur sa durée.

Démocrite, élève et ami de Leucippe, perfectionna la théorie de l'atomisme. Il considère nettement la matière comme n'étant pas divisible à l'infini. Si la matière pouvait être divisée à l'infini, dit-il, on arriverait à des particules sans étendue ; des particules sans étendue ne sauraient produire des corps doués d'étendue ; la matière doit donc se diviser en parties limitées qui aient de l'étendue. Il donna à ces parties, ainsi définies, le nom d'*atomes*. Ces atomes sont identiques entre eux par leur essence, mais différents par la dimension et la forme ; ils ont toujours existé et ne seront jamais détruits, car rien ne peut venir du néant ni se perdre en lui. Ils sont doués d'un mouvement perpétuel qui les entraîne dans un tourbillon qui a pour effet de les agréger suivant leur grandeur et leur conformation, car étant identiques quant à leur essence, ils ne s'attirent ni se repoussent. Les corps qui résultent de la combinaison des atomes périssent sans changer de nature, lorsque leurs atomes composants se séparent ; ils s'altèrent quand les atomes changent de position. Leur variété infinie s'explique par la variété qui existe dans la figure des atomes, par la différence de leur rang et de leur position.

Mais en quoi les atomes diffèrent-ils les uns des autres ? en grandeur et en figure, et comme le nombre des figures est infini, il existe une infinité d'atomes qui se meuvent éternellement dans l'infini du vide. Démocrite passe ensuite au groupe ; il existe trois choses dans le groupe : le *rysme*, la *diathèse* et le *trope*. Le premier de ces termes exprime la figure spéciale apportée par l'atome ; la diathèse est l'ordre ou l'arrangement que peut affecter un assemblage d'atomes ; le trope est la position variée que tel ou tel atome peut occuper.

Ainsi, comme le dit Aristote dans sa métaphysique, Leucippe et son ami Démocrite prétendent que les principes de toutes choses sont le plein et le vide, dont l'un est quelque chose, et l'autre n'est rien ; et que les causes de la variété des êtres sont ces trois choses : la figure, la disposition et la situation. Démocrite forma de nombreux disciples qui propagèrent ses idées sur la matière, parmi lesquels les plus célèbres sont Métrodore le Sceptique, Nessus de Chios, Diogène de Smyrne et Nausiphade.

Environ deux siècles plus tard, Epicure adopta les idées atomiques de Démocrite, mais il doua l'atome d'une nouvelle propriété, la pesanteur. Suivant lui, l'atome a trois qualités : figure, grandeur et poids. Le poids est une impulsion interne de l'atome, qui le précipite de haut en bas dans le vide. Mais si les atomes n'avaient pas d'autre mouvement que celui de la pesanteur, tombant dans le vide avec la même rapidité, ils ne pourraient se choquer ni s'accrocher, et demeureraient éternellement indépendants les uns des autres ; mais leur chute n'est pas parfaitement perpendiculaire ; ils possèdent une *force de déclinaison* qui les fait légèrement dévier de la direction que leur imprime la pesanteur ; c'est cette force qui explique la formation de tous les composés. Les composés qui résultent de la rencontre et du groupement des atomes doivent toutes leurs qualités aux diverses dispositions de leurs éléments.

Dans son poème *De natura rerum*, Lucrèce développa en de magnifiques vers, les idées d'Epicure. Avec les atomes et le vide, le mouvement qui les anime et la force qui les fait légèrement dévier de la verticale, il explique la création du monde et tous ses détails. Suivant lui, les attributs essentiels des atomes sont la solidité, l'indivisibilité, l'éternité, le mouvement et la figure. Si les atomes n'avaient pas la faculté de s'écarter un peu de la verticale, ils tomberaient parallèlement dans le vide comme les gouttes de la pluie ; jamais ils ne se seraient rencontrés ni heurtés ; jamais la nature n'eut rien produit :

Quod nisi declinare solerent omnia deorsum
Imbris uti guttæ, caderent per inane profondum
Nec foret offensus natus, nec plaga creata
Principiis : ita nil unquam natura creasset.

Les atomes ont des figures différentes. La forme des atomes qui constituent les solides n'est pas la même que celle des atomes des liquides ; la forme des atomes de ceux-ci n'est pas la même que celle des atomes des vapeurs.

« Quand nous voyons un corps dur et serré, il faut bien que ses éléments se tiennent enchaînés entre eux dans toute sa masse par leurs pointes recourbées et forment comme un enchevêtrement de rameaux. Dans ce genre, nous devons compter en première ligne le diamant, qui brave tous les chocs, les roches indomptables, le fer inflexible, et l'airain qui soutient en grondant le poids de nos portes. »

Denique, quæ nobis durata ac spissa videntur,
Hæc magis hamatis inter sese esse necesse est,
Et quasi ramosis alte compacta teneri.
In quo jam genere in primis adamantina saxa
Prima acie constant, ictus contemnere sueta,
Et validi silices, ac duri robora ferri,
Æraque, quæ claustris restantia vociferantur.

« Quant aux corps fluides et liquides, ils doivent de préférence se composer d'atomes polis et arrondis (quels qu'ils soient, car une décoction de pavots n'est pas plus difficile à avaler qu'un verre d'eau) : il n'y a pas là en effet d'agglo-

mération stable entre les parties, et chacune d'elles roule sur une pente avec une égale facilité. »

Illa quidem debent e levibus atque rotundis
Esse magis, fluvido quæ corpore liquida constant.
Namque papaveris haustus item est facilis, quasi aquarum.
Nec retinentur enim inter se glomeramina quæque,
Et procursus item proclive volubilis exstat.

« Enfin, tous les corps que tu vois se dissiper en un moment, comme la fumée, les nuées, la flamme, sont formés nécessairement de parties, sinon exclusivement lisses et arrondies, du moins libres et non entrelacées entre elles : elles peuvent percer et s'introduire dans les corps, sans être inséparables ; tu peux donc t'assurer que les objets qui se produisent à nos sens sous une pareille forme sont composés d'éléments aigus, mais non entrelacés. »

Omnia postremo, quæ puncto tempore cernis
Diffugere, ut fumum, nebulas, flammasque, necesse est.
Si minus omnibu' sunt e levibus atque rotundis,
At non esse tamen perplexis indupedita,
Pungere uti possint corpus, penetrareque sese,
Nec tamen hærere inter se ; quodcunque videmus
Sensibu' (sic latum) facile ut cognoscere possis
Non e perplexis, sed acutis esse elementis.

La doctrine de Démocrite et d'Epicure, bien que travestie et entourée de formes mystiques, se retrouve dans Apollonius de Tyane, Nicomaque, Plutarque, et ensuite chez les néo-platoniciens de l'Ecole d'Alexandrie, Plotin, Porphyre, Jamblique et Proclus, qui la conduisirent jusqu'au VI° siècle de notre ère.

En terminant cet exposé de la doctrine des atomes dans l'antiquité, il est nécessaire de remarquer que les conceptions des philosophes grecs à ce sujet n'étaient que le résultat de spéculations nées de leur brillante imagination, mais en dehors de tout fait positif ; aussi n'avaient-elles pas pour eux le sens qu'elles ont maintenant pour nous. Peut-être pourrait-on en dire autant de l'atomisme du XVII° et du XVIII° siècle. La notion des atomes, telle que nous l'entendons aujourd'hui, a été instituée par Dalton au commencement du XIX° siècle ; jusqu'à cette époque, l'hypothèse des atomes est purement métaphysique, elle ne sert qu'à échafauder des théories philosophiques plus ou moins ingénieuses ; entre les mains de Dalton seulement, elle passa au rang d'hypothèse physique, et servit à expliquer des faits positifs constatés par les chimistes dans leurs laboratoires.

Les atomes étaient à peu près tombés dans l'oubli, lorsqu'au XVIII° siècle s'éleva entre Descartes et Gassendi une discussion célèbre.

Descartes rejetait les atomes et le vide. « Il est très aisé, dit-il, de connaître qu'il ne peut y avoir d'atomes, c'est-à-dire des parties des corps ou de la matière, qui soient de leur nature indivisibles, ainsi que quelques philosophes l'ont imaginé.

« D'autant que, pour petites qu'on suppose ces parties, néanmoins, parce qu'il faut qu'elles soient étendues, nous concevons qu'il n'y en a pas une d'entre elles qui ne puisse encore être divisée en deux ou plus grand nombre d'autres plus petites, d'où il suit qu'elle est divisible. Car de ce que nous connaissons clairement et distinctement qu'une chose peut être divisée, nous devons juger qu'elle est divisible, parce que, si nous en jugions autrement, le jugement que nous ferions de cette chose serait contraire à la connaissance que nous en avons. »

Suivant Descartes, il n'y a pas de vide, mais il existe une matière subtile, l'éther, partout répandue dans les intervalles et à l'entour des corps.

La matière est homogène, et ses produits ne diffèrent que par l'ordre et la forme de leurs parties. Tous les corps sont faits d'une même matière ; ce qui différencie les uns des autres, c'est que les petites parties de cette matière qui composent les uns ont d'autres figures ou sont autrement arrangées que celles qui composent les autres.

Gassendi, qui avait fait une étude particulière de la doctrine d'Epicure, combattit le système de Descartes. Il suppose chaque corps composé de particules indivisibles, d'une petitesse presque infinie, c'est-à-dire d'atomes. Mais les atomes de Gassendi ne s'accrochent pas comme ceux d'Epicure et de Lucrèce ; ils ne se touchent même pas. Tenus à distance par des forces qui les dominent, ils laissent entre eux beaucoup de vides, et leur assemblage ne présente que peu de pleins. Dans le volume de chaque corps, il y a donc beaucoup plus d'espace vide que de plein.

« Ainsi Gassendi, dit Dumas, perfectionnant l'image qu'on se faisait des atomes et de leurs rapports mutuels, l'a rapprochée de celle que nous nous en faisons aujourd'hui, en admettant des forces qui tiennent les atomes en équilibre et des espaces qui les séparent, et qui sont beaucoup plus étendus que les atomes eux-mêmes. »

Mais Gassendi s'éloigna beaucoup des hypothèses raisonnables, et attribua à des atomes particuliers, théorie renouvelée de Lucrèce, le froid, le chaud, la lumière, l'odeur, la saveur, etc.

Les erreurs de Gassendi sur l'abus des atomes, reconnues et condamnées par les physiciens qui lui succédèrent, entraînèrent, une seconde fois, dans l'oubli, la théorie des atomes.

Cependant Boyle, qui avait parcouru le continent au moment de la dispute de Descartes et de Gassendi, introduisit les atomes dans la science. Les atomes de Boyle ressemblent beaucoup à ceux d'Épicure ; ils ont des formes différentes qui influent sur la stabilité ou sur l'instabilité des combinaisons. Un mouvement violent peut rompre la cohésion de certains atomes, mais il peut aussi en réunir d'autres, qui s'accrochent les uns aux autres par leurs faces raboteuses, par des saillies, des dentelures, etc. Ils se touchent comme on le voit ; Boyle n'avait donc pas admis entièrement la théorie de Gassendi. Lorsqu'il se produit un changement dans une combinaison chimique, binaire par exemple, les atomes d'un troisième corps s'insinuent dans les pores qui séparent les deux corps combinés, pores qui résultent de la figure des atomes, et peuvent se combiner avec l'un d'eux, grâce à la conformation de leurs faces, mieux que celui-ci n'était uni

auparavant avec le deuxième corps; ensuite le mouvement précipité des atomes emportera les atomes de ce dernier.

Lorsque la loi de Newton sur la gravitation fut acceptée, on revint à l'atomistique de Gassendi. L'attraction qu'exerçaient les plus petites particules de matière, rendit en effet superflue les surfaces raboteuses et les formes variées des atomes; un lien mystérieux les retenait tous sans qu'on eût besoin, pour expliquer leur adhésion, de les supposer en contact et pour ainsi dire agrafés les uns aux autres.

Leibnitz n'admet, comme Descartes, ni vide, ni atomes ; mais il crée les *monades*, ou atomes incorporels. Ces monades, ou éléments des choses, sont des substances simples, incorruptibles, nées avec la création, différentes de qualité, inaccessibles à toute influence du dehors, mais sujettes à des changements internes, ayant quelque chose de *vital* et une espèce de *perception*. Voilà les atomes métaphysiques avec lesquels il construit le monde, explique l'âme et ses facultés, etc. Nous ne les mentionnons que comme mémoire, car ces atomes n'ont rien à voir avec la chimie, et aussi parce qu'un peu plus tard, un célèbre philosophe allemand Wolf, voulut les remettre à la mode. Cette tentative fit, à l'époque, beaucoup de bruit. En effet, si l'on en croit Euler : « Il y eut un temps où la dispute des monades était si vive et si générale, qu'on en parlait avec beaucoup de chaleur dans toutes les compagnies, et même dans les corps de garde. A la cour, il n'y avait presque point de dames qui ne se fussent déclarées ou pour ou contre les monades. Enfin partout le discours tombait sur les monades, et on ne parlait que de cela. »

Les monades de Wolf, comme celles de Leibnitz, sont douées de propriétés bien extraordinaires. Les corps, dit Wolf, afin de se mettre à l'abri de l'argument tiré de la divisibilité à l'infini de l'étendue, ne sont pas étendus, ils n'ont qu'une étendue apparente, une *quasi-étendue*. Les monades ne se meuvent pas, cependant elles ne sont pas immobibles, mais elles ont en elles la *raison suffisante du mouvement*.

« Avec lui, écrit Dumas, tout est monade. Dieu est monade. Nous sommes des monades, et nos idées aussi. Les monades se pressent-elles devant nous dans l'espace, elles deviennent obscures. Nous n'avons plus d'idées nettes. Mais s'écartent-elles, elles s'éclaircissent, la lumière se fait dans nos idées, et nos conceptions deviennent justes et précises. »

« L'Académe royale de Berlin, dit Euler, prit beaucoup de part à ces disputes (des monades) ; et comme elle a la coutume de proposer tous les ans une question, et de distribuer un prix d'une médaille d'or de cinquante ducats à celui qui aura le mieux discuté la question proposée au jugement de l'Académie, elle choisit pour l'année 1746 la question sur les monades. On avait donc reçu un grand nombre de pièces sur cette matière, et feu M. le président de Maupertuis nomma une commission pour les examiner, et en remit la direction à feu M. le comte de Dohna, grand maître de la cour de S. M. la reine, qui, étant un juge impartial, examina avec tous les soins imaginables les preuves qui furent alléguées tant pour que contre l'existence des monades. Enfin on trouva que celles qui en devaient établir l'existence étaient si faibles et si chimériques,

que tous les principes de nos connaissances en seraient renversés. On a donc décidé en faveur du sentiment opposé, et le prix fut adjugé à la pièce de M. de Justi, qui avait le mieux combattu les monades. »

En 1734, Swedenborg avait consigné dans son *Prodromus* ses idées sur la théorie des atomes. Il regarde les atomes comme ayant généralement une forme sphérique, et il les considère comme associés de manière à constituer de petites masses diversement figurées. « C'est donc de lui, dit Dumas, qu'est venue la première idée de créer ainsi les cubes, les tétraèdres, les pyramides et les différentes formes cristallines, par des assemblages de sphères. » Dans les solides, les atomes se touchent ; mais il y a nécessairement entre eux des intervalles, en raison de la courbure de leur surface. Plus écartés dans les liquides, les atomes se tiennent à distance et laissent entre eux des espaces plus grandes. Dans ces espaces vides, il introduit d'autres atomes dont la forme se prête à les remplir ; ceux-ci ne sont plus des sphères, mais bien des particules terminées par des surfaces courbes concaves et disposées de manière à imiter une sorte de coin.

Enfin Lesage de Genève, dans sa *Chimie mécanique*, suppose qu'autour de chaque atome se meuvent, à des distances énormes et avec une vitesse inouïe, un grand nombre de particules qui poussent les atomes en tous sens et se neutralisent par conséquent : si nous mettons deux corps en présence, les particules émises sur la ligne droite par les deux corps seront de sens contraire et se neutraliseront. Les molécules qui agissent en sens contraire, ne rencontrant plus d'antagonistes, pousseront donc les deux corps l'un vers l'autre ; il a montré que cette hypothèse rend très bien compte de ce fait, que l'attraction est inversement proportionnelle au carré des distances. Pour arriver à la seconde loi, celle du produit des masses, Lesage a dû supposer que l'atome présentait une ouverture à son centre : de là l'hypothèse des « atomes troués » (Hanriot, *Constitution de la matière*).

Dalton, vers 1804, reprenant les idées des philosophes grecs, admet que la matière est formée d'atomes possédant chacun une étendue réelle et un poids constant, que les corps simples ne renferment que des atomes de la même espèce, que les corps composés se forment par la juxtaposition d'atomes d'espèce différente. Il fut amené à donner ainsi un sens précis à la notion vague et ancienne des atomes, par des travaux de laboratoire fort importants, et non par des spéculations purement philosophiques.

Ayant déterminé la composition du gaz des marais et du gaz oléfiant, tous deux composés d'hydrogène et de carbone, il reconnut que pour la même quantité de carbone, le dernier gaz renferme exactement moitié moins d'hydrogène que le premier. Il vit de même que, pour un même poids de carbone, l'acide carbonique contient deux fois plus d'oxygène exactement que l'oxyde de carbone ; il fit, en outre, des remarques analogues concernant les composés oxygénés de l'azote. Il généralisa alors ce fait et établit la loi des proportions multiples, qu'on peut énoncer ainsi : Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, le poids de l'un d'eux étant considéré comme l'unité, le poids de l'autre croît en quantité multiple du premier. Ainsi, dans les composés oxygénés de

l'azote, par exemple, le poids de l'azote étant considéré comme constant, les poids de l'oxygène varient dans des rapports très simples qui sont 1, 2, 3, 4, 5 et 6. C'est pour expliquer la *loi des proportions définies* et la *loi des proportions multiples*, cette dernière venant d'être découverte par lui, qu'il fit revivre la théorie des atomes. Car, si on admet la notion d'atomes, telle que la définit Dalton, ces deux lois s'expliquent parfaitement bien. En effet, les proportions définies suivant lesquelles les corps se combinent représentent les rapports invariables entre les poids des atomes qui se juxtaposent. Les proportions multiples indiquent le nombre variable d'atomes de la même espèce qui peuvent s'unir à un ou plusieurs atomes d'une autre espèce, ce dernier cas étant celui où deux corps forment ensemble plusieurs combinaisons.

« De telles combinaisons multiples ne pouvant s'effectuer, en effet, que par l'addition de nouveaux atomes entiers, il en résulte évidemment que les rapports numériques entre ces atomes sont nécessairement rationnels et généralement simples. De plus, le rapport entre les atomes d'un élément et ceux de l'autre demeure invariable dans une quelconque des combinaisons, quel que soit le poids que l'on considère. Si donc on prend dans des composés formés par l'union, à divers degrés, de deux éléments, des quantités qui renferment un poids constant de l'un d'eux, il est clair que les poids variables du second doivent être multiples les uns des autres comme le sont, dans les dernières molécules, les atomes de l'un par rapport aux atomes de l'autre.

« Les proportions définies, les proportions multiples suivant lesquelles les corps se combinent, représentent les poids de leurs atomes, non les poids absolus, mais les poids relatifs. Ce sont des nombres exprimant des rapports pondéraux. Le terme de comparaison, c'est le poids de l'un des atomes pris pour unité. Dalton choisit pour unité l'hydrogène. Si l'atome d'hydrogène pèse 1, quel sera le poids de l'atome d'oxygène ? Il sera 7 d'après Dalton, qui admettait qu'il faut 7 parties d'oxygène pour former de l'eau avec 1 partie d'hydrogène. Nous savons aujourd'hui que le nombre 7 est inexact, et que l'eau est formée de 8 parties d'oxygène pour 1 partie d'hydrogène. Mais, ce qu'il importe d'établir, c'est que les nombres 1 et 7 que Dalton envisageait comme les poids atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène, représentaient précisément les proportions suivant lesquelles ces corps se combinent pour former de l'eau. Ses contradicteurs ne pouvaient nier ce fait ; mais, repoussant l'interprétation théorique, ils ne voulaient point accepter le mot. Ces poids atomiques de Dalton, Wollaston les nomma équivalents, H. Davy, nombres proportionnels, et l'on voit que ces notions de poids atomiques et d'équivalents, qui ont été séparées plus tard, ont été confondues dans l'origine et ne représentaient autre chose que les proportions pondérales suivant lesquelles les corps se combinent. Remarquons, d'ailleurs, que les déterminations numériques publiées par Dalton étaient loin d'être exactes, circonstances qui a pu soulever des critiques, mais qui n'enlève rien à la grandeur de sa découverte et à la force de sa conception » (Wurtz, *Histoire des doctrines chimiques*).

Dalton exposa sa théorie dans son *Système de philosophie chimique* paru à Londres en 1808 ; mais il résulte du passage suivant, extrait de l'*Histoire de la chimie*

de Thomson que ses idées sur la théorie atomique étaient parfaitement arrêtées dès l'année 1804 :

« Le 26 août 1804, dit Thomson, j'ai passé un jour ou deux à Manchester avec Dalton. Il m'expliqua ses idées sur la composition des corps. Suivant lui, les dernières particules de tous les corps simples sont des atomes. Ces atomes sont tous des sphères, et chacun d'eux possède un poids particulier qui peut être indiqué par un nombre. Pour plus de clarté, il représentait les atomes des corps simples par des symboles. Les suivants sont les symboles de quatre corps simples, avec les nombres qu'il affectait à ceux-ci en 1804 :

		Poids relatifs.
○	Oxygène	6,5
⊙	Hydrogène	1
◍	Carbone	5
⦶	Azote	5

Les symboles suivants représentent la composition de certains composés binaires :

○ ⊙	Eau	7,5
○ ⦶	Bioxyde d'azote	11,5
◍ ⊙	Gaz oléfiant	6
⦶ ⊙	Gaz ammoniac	6
○ ◍	Oxyde de carbone	11,5

Les symboles suivants représentent la composition de quelques composés ternaires :

○ ◍ ○	Acide carbonique	18
⦶ ○ ⦶	Acide hypoazotique	16,5
◍ ○ ◍	Éther	11
⊙ ◍ ⊙	Hydrogène carboné	7
○ ⦶ ○	Acide nitrique	18

Thomson, dans son *Système des connaissances chimiques*, fit connaître la théorie de Dalton ; cet ouvrage ayant été traduit en français, Berthollet y ajouta, en 1808, une introduction dans laquelle il attaqua vivement la théorie atomique, et même la loi des proportions définies.

Cependant, l'hypothèse des atomes, formulée d'une façon précise par Dalton, fortifiée ensuite par les découvertes remarquables de Gay-Lussac, de Mitscherlich, de Dulong et Petit, sert aujourd'hui de base aux idées modernes sur la constitution de la matière.

HYPOTHÈSES ACTUELLES SUR LA CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

Tout dans l'univers est constitué par un principe unique, auquel on a donné le nom générique de ***matière.***

La matière que l'on peut définir : Tout ce qui offre une résistance à nos organes (***materiæ vis insita est potentia resistendi.*** Newton), la matière est douée de certaines propriétés essentielles qui sont l'étendue, l'impénétrabilité, la mobilité et l'indestructibilité.

On entend par étendue, la propriété que possède chaque corps d'occuper une portion limitée de l'espace; l'impénétrabilité est la propriété en vertu de laquelle une portion de l'espace occupée par un corps ne peut l'être en même temps par un autre.

La matière est constamment en mouvement, et lorsque l'on dit qu'un de ses caractères est l'inertie, cela ne signifie pas qu'elle est inerte, mais que tout corps soumis à l'action d'une force unique, instantanée, se meut constamment en ligne droite et avec une vitesse invariable. La première loi posée par Newton dans ses *Principes* est la suivante : « Tout corps persévère dans l'état de repos ou de mouvement uniforme en ligne droite dans lequel il se trouve, à moins que quelque force n'agisse sur lui et ne le contraigne à changer d'état. » Mais le repos n'est qu'une apparence ; toute la matière est dans un mouvement continuel : les astres se meuvent dans le ciel, les molécules se meuvent dans les corps qui nous paraissent immobiles. On peut donc supprimer sans inconvénient la première partie de cette loi, et dire simplement : les corps ne possèdent aucun pouvoir de modifier leur propre mouvement.

Comme l'a remarqué avec raison Helmholtz, nous ne connaissons et nous ne pouvons connaître que la matière active ; les particules infiniment petites, dont elle est composée, changent sans cesse de place, et, suivant les différentes formes de mouvement dont elles sont animées, produisent la gravitation, l'affinité chimique, la chaleur, la lumière, l'électricité.

A l'exception des phénomènes de la gravitation, nous voyons dans l'histoire des sciences, qu'on a commencé, non par considérer ces manifestations comme le résultat des propriétés de la matière elle-même, mais à les attribuer à l'action de forces hypothétiques, imaginées pour expliquer chaque grande catégorie de phénomènes : ainsi ceux de la chaleur, de la lumière, de l'électricité, du magnétisme, ont donné lieu à la création imaginaire de fluides calorifique, lumineux, électrique, magnétique. La science aujourd'hui, se dégageant enfin de la métaphysique, ne reconnaît plus ces fluides impondérables, et considère les phénomènes physiques et chimiques comme les manifestations immédiates des corps vibrants, qui, par de simples transformations de mouvements, donnent naissance au son, à la chaleur, à la lumière et à l'électricité.

Dès 1845 Aug. De la Rive s'exprimait ainsi en rendant compte de la conception qui a fondé la physique moderne :

« Elle repose sur la notion de l'existence dans tout l'univers d'une matière éthérée, excessivement subtile, d'une élasticité parfaite, dans laquelle sont suspendus et flottent, pour ainsi dire, les atomes de la matière pondérable. Exercer les uns sur les autres une attraction mutuelle, déterminer dans cette substance éthérée, dont ils sont entourés, des ondulations plus ou moins intenses, plus ou moins rapides, tel serait le rôle des atomes pesants qui, se groupant eux-mêmes sous la forme tantôt de solides, tantôt de liquides, tantôt de gaz, constitueraient les corps. Tous les phénomènes de rayonnement, la lumière, la chaleur rayonnante, les radiations chimiques ne sont alors que les effets de ces ondulations se propageant dans l'éther. Tous les phénomènes de dilatation, de conductibilité, de chaleur latente et spécifique, tous ceux qui se rattachent à l'électricité, au magnétisme, aux actions chimiques ou moléculaires, sont le résultat de l'action mutuelle et combinée de l'attraction des particules pesantes et des mouvements ondulatoires de l'éther.

« Cette idée, dont la conception est moins facile et qui se prête avec plus de peine au calcul, a pourtant sur la précédente une supériorité incontestable, par sa simplicité réelle et par son plus grand degré de généralité. Un seul fluide répandu partout, au lieu de quatre ou six fluides impondérables distincts ; des mouvements produits par les corps pondérables dans ce fluide unique, et non des particules matérielles, tantôt d'une espèce, tantôt d'une autre, émises par eux ; voilà sans aucun doute des notions plus satisfaisantes pour l'esprit, parce qu'elles sont plus en rapport avec celles que nous fournissent les sensations dont, comme pour l'ouïe, nous avons pu nettement déterminer la cause ; parce qu'elles sont plus d'accord avec les faits observés ; parce qu'enfin elles convergent davantage vers cette unité que nous aimons à chercher dans l'ordre physique. Un atome pesant, un fluide éthéré remplissant l'univers, un mouvement dans ce fluide produit par l'atome ; c'est simple, c'est grand, c'est vrai peut-être. »

La matière est, en outre, indestructible ; cette vérité, qui semble aujourd'hui évidente par elle-même, a cependant été rejetée pendant très longtemps. On s'imaginait que les choses pouvaient s'évanouir en un rien absolu, ou naître de rien ; mais l'accumulation graduelle et encore plus la systématisation des faits ont renversé peu à peu cette conviction. La chimie quantitative, en poursuivant, la balance à la main, toutes les transformations de la matière, a démontré que sa destruction apparente n'était que des changements d'état. Il nous est facile de concevoir que la matière puisse diminuer de volume, par exemple par la compression ; mais nous ne pouvons pas nous imaginer que sa quantité soit amoindrie, car ce serait croire que certaines de ses parties constituantes pussent se réduire à rien. Or il est aussi impossible de penser que quelque chose devienne rien, qu'il est impossible de penser que rien devienne quelque chose : l'anéantissement de la matière est donc aussi inconcevable que sa création. Nous sommes ainsi amenés à reconnaître qu'elle est éternelle, qu'elle n'a pas eu de commencement et qu'elle n'aura pas de fin.

Mais qu'est-ce donc que la matière, ce *substratum* de tous les phénomènes

observables ? La question posée ainsi n'a pas plus de solution que toutes celles qui se rapportent à l'origine et à l'essence des choses ; si, au contraire, on nous demande de quoi est composée la matière, nous pourrons répondre qu'elle est formée d'un petit nombre de corps simples, qui peut-être peuvent se réduire à un seul, combinés ou mélangés les uns avec les autres. Ces combinaisons ou ces mélanges jouissent de propriétés différentes, suivant la nature et le nombre de leurs composants ; ils peuvent, en outre, se détruire et se reproduire indéfiniment, toutes les fois que leurs atomes, semblables ou différents, se trouvent en présence dans un milieu convenable et dans des conditions déterminées. Quand leurs atomes s'agrègent, des corps nouveaux prennent naissance ; quand ils se désagrègent, des corps, préalablement existants, se dissolvent. Les corps simples, ou du moins ceux qui jusqu'à présent sont irréduits, sont au nombre de 67.

Mais ces corps sont-ils réellement simples ? Ne résulteraient-ils pas d'un certain nombre encore plus petit de corps élémentaires ? Ou même ne seraient-ils pas de simples modifications d'une seule et même substance ?

Si on remarque qu'à mesure que nos moyens de décomposition augmentent de puissance, certains corps, réputés simples, ont été ensuite ramenés à un état de composition plus élémentaire, il est permis de supposer que le nombre des corps, aujourd'hui irréduits, diminuera avec le temps.

Mais faut-il en conclure que les corps simples ne sont qu'une suite de différenciations subies par une substance primordiale ? Les théories actuelles autorisent cette conjecture hardie et grandiose. « L'étude de la lumière et de la chaleur, dit le père Secchi, nous a conduit à regarder comme infiniment probable que l'éther n'est autre chose que la matière elle-même parvenue au plus haut point de ténuité, à cet état de rareté extrême qu'on appelle état atomique. Par suite, tous les corps ne seraient, en réalité, que des agrégats des atomes mêmes de ce fluide. » (*Unité des forces physiques*).

« Y a-t-il deux espèces de matière ? dit à son tour Saigey. Nous ne pouvons plus guère le concevoir maintenant que tout se réduit pour nous à des mouvements. En quoi pourraient différer ces deux espèces de matières ? C'est donc que l'une ne serait pas soumise aux lois du mouvement de la même manière que l'autre ! Il y aurait donc deux mécaniques ! Eh ! non ; de même qu'il n'y a qu'un code pour les mouvements, il ne peut y avoir qu'une seule essence pour la matière, et les molécules de matière ordinaire doivent nous apparaître comme des agrégats d'atomes éthérés. C'est sous cette forme que nous nous représentons les molécules élémentaires des corps simples, du fer, du plomb, de l'oxygène, du carbone. Les molécules de ces corps ne diffèrent pas dans leur substance, mais diffèrent seulement dans l'arrangement intérieur des atomes éthérés qui les composent. » (*La physique moderne*).

« On irait ainsi, par ce que Newton appelait une atténuation progressive de la matière, des composés les plus complexes à l'éther, seul irréductible et simple. D'après les idées de Graham, l'unité de substance dans l'univers serait en harmonie avec l'unité de la loi de la pesanteur. Une matière primordiale dérivée de l'éther, mais caractérisée par l'attribut de gravité, se résoudrait en particules intimes qui, égales en poids et en volume, s'agrégerait par poids et par

volumes inégaux, pour produire, par une sorte de polymérisation graduelle, nos diverses sortes d'éléments hétérogènes. Ces agrégats ne pourraient avoir de stabilité que dans certaines conditions de grandeur, de puissance et de coordination, d'où résulteraient leur dissemblance et leur fixeté. » (Bourdeau, *Théorie des sciences*).

On ne peut faire que des conjectures sur ces éléments primordiaux ; on a supposé que l'hydrogène, étant le plus léger de tous les corps connus, se rapprochait le plus de la substance pondérable primitive. Cette hypothèse semblait être justifiée par l'opinion de Prout, d'après laquelle les poids des atomes de la plupart des corps simples seraient des multiples du poids de l'hydrogène. Cette opinion soutenue par Thomson, et plus tard par Dumas, ne s'accorde pas cependant avec les déterminations stœchiométriques précises. Les recherches entreprises par Berzélius, Turner, Marignac et Stas, précisément dans le but de la vérifier, ont montré que les poids atomiques de beaucoup de corps simples, quoique s'en rapprochant beaucoup, n'étaient pas des multiples exacts du poids atomique de l'hydrogène, et qu'ils ne pouvaient par conséquent être représentés par des nombres entiers si l'on prenait pour unité le poids atomique de l'hydrogène. Il n'y a pas non plus de rapport simple entre ces divers poids atomiques.

« Marignac, dit Lothar Meyer, a montré, chose digne de remarque, que, parmi les poids atomiques les mieux déterminés, la grande majorité se rapproche beaucoup de multiples simples du poids atomique de l'hydrogène, ce qui peut être dû à un pur hasard. Ne pourrait-on pas supposer que les atomes de tous les corps simples, ou du moins de beaucoup d'entre eux, sont essentiellement formés de parties plus petites d'une matière primitive unique, peut être l'hydrogène ; et que, si leurs poids ne paraissent pas être des multiples simples les uns des autres, cela tient à ce que, en plus des particules de cette matière primitive, les atomes contiennent une quantité plus ou moins grande de l'élément qui remplit l'univers et qu'on appelle l'éther, élément qui n'est peut être pas tout à fait impondérable ? C'est là une hypothèse qui ne me paraît pas complètement inadmissible. » (*Théories modernes de la chimie*).

Nous examinerons du reste à part l'hypothèse de l'unité de la matière.

Quoi qu'il en soit, les changements de volume que les corps en général et les gaz surtout subissent sous l'influence de la chaleur et de la pression, prouvent qu'ils sont formés de particules qui ne se touchent pas. L'expérience apprend, en effet, qu'on peut diminuer le volume des corps par la compression ou le refroidissement, et l'augmenter par une élévation de température. Ce fait ne peut se concilier avec l'idée de la continuité de la matière, et on ne saurait l'expliquer entièrement qu'en admettant que les atomes des corps sont séparés par des intervalles très grands comparativement à leurs dimensions ; ces intervalles sont remplis par l'éther, au milieu duquel les atomes sont continuellement en vibration.

L'éther est un fluide formé par une matière très raréfiée, élastique et agité par des vibrations perpétuelles qui lui sont transmises par la matière atomique, et qu'il renvoie à la matière atomique. Ce fluide est impondérable, car, pénétrant tous les corps dont il remplit les vides intra-moléculaires, nous ne pou-

vons déterminer son poids ; mais cela ne veut pas dire qu'il soit immatériel. Non seulement il se trouve à l'intérieur de tous les corps, mais il est encore universellement répandu dans l'espace, et l'une des preuves de son existence est tirée de la propagation de la lumière qui, partant des confins des mondes, n'arrive jusqu'à nous, que parce que les astres parcourent leur trajectoire au sein d'un milieu capable de recevoir et de transmettre des mouvements vibratoires.

Un agrégat d'atomes de différente nature réunis les uns aux autres par l'affinité constitue la molécule ; ainsi deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène forment une molécule d'eau.

La molécule a une masse déterminée, un centre de gravité et des mouvements propres, qui sont exécutés indépendamment de ceux de la molécule, absolument comme les différents mouvements à la surface de la terre sont exécutés indépendamment de la révolution de notre planète dans son orbite.

Les molécules, qui constituent un corps, conservent leurs positions respectives et sont enchaînées les unes à l'égard des autres, quoique chacune ait son orbite, par la cohésion, force qui est peut-être de même nature que l'affinité, mais qui, agissant à des distances différentes, produit des effets différents.

Jusqu'à présent on n'a jamais pu apercevoir les atomes, même à l'aide des microscopes les plus puissants, mais cela ne prouve rien contre leur existence, ainsi qu'on peut le démontrer à l'aide de l'expérience suivante rapportée par Tyndall :

« L'eau ne dissout pas la résine, mais l'alcool peut le faire ; et quand on verse dans de l'eau un peu d'alcool contenant de la résine en dissolution, cette dernière se sépare immédiatement en parcelles solides, qui donnent à l'eau une teinte laiteuse. Ce précipité est plus ou moins grossier; suivant la quantité de résine dissoute, on peut l'obtenir en caillot ou en parcelles extrêmement fines. Le professeur Brücke a indiqué les proportions qui donnent des parcelles tout à fait convenables au but que nous nous proposons. On fait dissoudre 1 gr. de résine pure dans 87 gr. d'alcool absolu ; puis on verse la dissolution limpide dans un flacon plein d'eau claire que l'on agite vivement. Il se forme ainsi un précipité d'une finesse extrême, qui révèle sa présence par son action sur la lumière. Si l'on place une surface noire derrière le flacon et qu'on y laisse arriver la lumière d'en haut ou par devant, le milieu paraît distinctement bleu.

« Ce flacon, préparé d'après la méthode de Brücke, a été soumis à M. Huxley, qui a examiné le liquide avec son microscope le plus puissant. M. Huxley n'a pu discerner aucune particule distincte. Et, cependant, si elles avaient eu, disait-il, un quatre-millième de millimètre en diamètre, elles n'auraient pu échapper à son observation. Mais il lui fut impossible d'en apercevoir une seule : sous le microscope, le liquide trouble ne pouvait se distinguer de l'eau distillée. »

Cette expérience prouve non-seulement l'extrême divisibilité de la matière, mais aussi que le microscope est un instrument dont la puissance a une limite, et que ce n'est pas une raison parce que, à l'aide de cet instrument, on ne peut apercevoir une chose, pour que celle-ci n'existe pas en réalité, car, dans la goutte du liquide de Brücke, examinée par Huxley, il y avait certainement en suspension des particules de résine.

Maxwell a dit avec raison : « Ce qui se voit est fait avec des choses qui ne se voient pas. »

On a tenté, dans ces derniers temps, de déterminer les dimensions, les distances et les rapports des molécules; mais jusqu'à présent la science n'a pu fournir, à ce sujet, que des conjectures. Ces essais doivent cependant être considérés, non comme des fantaisies scientifiques, mais comme des tentatives sérieuses faites par des physiciens et des géomètres de premier ordre.

Gaudin, dans son *Architecture du monde des atomes*, a essayé de donner une idée de la dimension et du nombre des molécules d'un corps, en partant des dernières parties visibles au microscope. Froment, par des moyens mécaniques d'une extrême délicatesse, est arrivé à diviser un millimètre en *mille parties égales*, et avec une telle précision, qu'en le regardant avec un puissant microscope, la division paraît tout aussi régulière que pour un mètre divisé en millimètres. Il existe des infusoires si petits que leur corps est compris dans la largeur d'une de ces divisions. En portant le diamètre d'un de ces infusoires à un mètre, la supposition la plus modérée que nous puissions faire, dit Gaudin, est que les molécules organiques qui constituent son corps aient un millimètre de diamètre.

« Ces molécules seraient de la nature de l'albumine, c'est-à-dire de beaucoup les plus grosses, étant, en fait d'atomes, comme une corbeille pleine de grains de raisin est à une grappe de raisin, si on les comparait aux plus grosses molécules définies cristallisables ; ce qui nous amène à conclure que le diamètre de ces grosses molécules comprendrait au moins dix distances d'atomes, puisque déjà, dans les grosses molécules définies cristallisables, on rencontre quelquefois des diamètres égaux à sept ou huit distances d'atomes.

« Cela donne, en résumé, pour la distance maximum des atomes chimiques entre eux dans les molécules, le dixième du millième d'un millième de millimètre, soit *un dix millionième de millimètre*.

« C'est un nombre d'une petitesse pour ainsi dire infinitésimale ; car si nous en formons la base du calcul, pour déterminer le nombre des atomes chimiques contenus dans un fragment de matière de grosseur sensible, par exemple, d'un cube en métal de $0^m,002$ de côté, gros comme une tête d'épingle, nous trouvons que ce nombre serait représenté par le cube de 20 millions, soit par le chiffre 8 suivi de 21 zéros :

8 000 000 000 000 000 000 000.

« De sorte que si l'on voulait compter le nombre des atomes métalliques contenus dans une grosse tête d'épingle, en en détachant chaque seconde par la pensée un milliard, soit 1000 millions, il faudrait continuer cette opération plus de deux cent cinquante mille ans, exactement 253.678 ans.

« C'est un résultat si exorbitant que, chaque fois que j'en ait fait le calcul, j'ai craint d'y avoir commis une grosse erreur; c'est pourquoi je me décide à transcrire ici les données numériques du problème, pour que chacun puisse les vérifier :

L'heure contient	3.600 secondes
Le jour	86.400 —
L'année	31.536.000 —

Calculant par logarithmes, on trouve :

Heure	log. 3.600	=	3,5563025
Jour	log. 24	=	1,3802112
Année	log. 365	=	2,5622929
			7,4988066
Multiplié par un milliard		+	9,0000000
			16,4988066
Log. de 8 suivi de 21 zéros			21,9030900
			5,4042834 = 253.658 ans.

Voici encore un calcul dû à Crookes, qui montre aussi d'une façon saisissante le nombre immense des atomes ou des molécules contenu dans un volume relativement petit d'un gaz :

« D'après les meilleures autorités, un ballon de verre d'environ 13,5 centimètres de diamètre, comme ceux dont nous nous servons souvent, contient plus d'un septillion de molécules (1 000 000 000 000 000 000 000 000). Or, si nous y faisons le vide à un millionième d'atmosphère, le ballon contiendra encore un quintillion de molécules. . . .

« Pour donner une idée de ce nombre énorme, je prends le ballon dans lequel j'ai fait le vide, et je le perce avec l'étincelle de la bobine d'induction. Cette étincelle produit une ouverture tout à fait microscopique, mais qui est pourtant assez grande pour permettre aux molécules gazeuses de pénétrer dans le ballon et de détruire le vide. L'air qui se précipite au-dedans vient frapper sur les palettes de la petite roue (du radiomètre) et la fait tourner comme celle d'un moulin à vent. Supposons que la vitesse des molécules soit telle qu'il en entre dans le ballon cent millions par seconde. Combien de temps croit-on qu'il faille dans ces conditions pour que ce petit récipient se remplisse d'air? Sera-ce une heure, un jour, une année, un siècle? Il faudra presque une éternité, un temps si énorme que l'imagination elle-même est impuissante à le bien concevoir. Si l'on suppose qu'on ait fait le vide dans un ballon de verre de cette grosseur, rendu indestructible, et que ce ballon ait été percé lors de la création du système solaire; si l'on suppose que ce ballon existât à l'époque où la terre était informe et sans habitants ; si l'on suppose qu'il ait été témoin de tous les changements merveilleux qui se sont produits pendant la durée de tous les cycles des temps géologiques, qu'il ait vu apparaître le premier être vivant et qu'il doive voir disparaître le dernier homme ; si l'on suppose qu'il doive durer assez pour voir s'accomplir la prédiction des mathématiciens d'après laquelle le soleil, source de toute énergie sur la terre, doit n'être plus qu'une cendre inerte, quatre millions de siècles après sa formation ; si l'on suppose tout cela, — avec la vitesse d'entrée que nous avons admise pour l'air, vitesse égale à cent millions de molé-

cules par seconde — le petit ballon aura à peine reçu un septillion de molécules (1).

« Mais que dira-t-on si j'ajoute que ce septillion de molécules va entrer par ce trou microscopique avant que cette conférence ne soit terminée ? Les dimensions de l'ouverture restant les mêmes, ainsi que le nombre des molécules, ce paradoxe apparent ne peut s'expliquer que si l'on suppose les molécules réduites à des dimensions presque infiniment petites, de manière à entrer dans le ballon, non plus avec une vitesse de 100 millions par seconde, mais bien avec celle d'environ 300 quintillions par seconde. J'ai fait le calcul ; mais quand des nombres sont si considérables, ils cessent d'avoir un sens pour nous, et ces calculs sont aussi inutiles que s'il s'agissait de compter les gouttes d'eau contenues dans l'Océan. »

« Nous sommes entre deux infinis, dit le père Secchi, l'infiniment grand des espaces célestes et l'infiniment petit des distances atomiques. »

William Thomson a fait des recherches très intéressantes pour déterminer approximativement les dimensions des atomes, en se basant sur des calculs de Cauchy et sur des considérations de thermo-dynamique ; les nombres indiqués par l'illustre savant anglais, quoique obtenus par des voies différentes, sont sensiblement concordants.

Supposons la lune construite avec des briques et du mortier ; vue dans nos plus puissants télescopes, elle paraîtrait parfaitement homogène dans sa texture, et il nous serait impossible de distinguer son hétéréogénéité, d'apercevoir le passage des briques au mortier.

Demandons-nous maintenant en combien de morceaux on devrait briser cette lune pour que ces morceaux ne fussent plus, en moyenne, semblables entre eux. Une pièce massive de cette maçonnerie de 100 mètres cubes, par exemple, pourrait à peine être distinguée d'une autre pièce de maçonnerie de même dimension, si, dans chacune, les briques étaient disposées dans le même ordre et si le mortier avait la même épaisseur. Il pourrait bien y avoir quelque petite

(1) D'après M. Johnstone Stoney, un centimètre cube d'air contient environ un sextilion de molécules. Par conséquent, un ballon de 13,5 centimètres de diamètre contient un nombre de molécules égal à

$$13{,}5^3 \times 0{,}5236 \times 1.000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000,$$

c'est-à-dire

1.288 252 350 000 000 000 000 000

de molécules d'air sous la pression ordinaire. Par conséquent, lorsque l'air du ballon est amené à ne plus exercer que la pression d'un millionième d'atmosphère, il contient encore

1.288 252 350 000 000 000

de molécules, et si l'on perce le ballon à l'aide de l'étincelle d'induction,

1.288 251 061 747 650 000 000 000

de molécules devront rentrer par l'ouverture. S'il passe 100 millions de molécules par seconde, le temps nécessaire pour le passage de toutes ces molécules sera

12 882 510 617 476 500 secondes.

ou 214 708 510 291 275 minutes.

ou 3 578 475 171 521 heures.

ou 149 103 132 147 jours.

ou 408 501 731 ans.

différence entre ces deux blocs de maçonnerie, dans l'une une fraction de brique pourrait dépasser plus d'un côté que de l'autre, par exemple, mais, en somme, ces deux masses de maçonnerie pourraient être considérées comme homogènes. Mais si on brise l'une de ces masses en fragments formant environ le dixième en volume des briques primitives, on obtiendra des pièces distinctes les unes des autres; l'une pourra être entièrement formée de mortier, une autre entièrement de brique, et une troisième en partie de brique et en partie de mortier. Ces fragments seront donc parfaitement hétérogènes. C'est une telle dissemblance entre les parties contiguës très petites, qui, dans les corps transparents, résulte de la disposition des atomes et de leurs intervalles.

Cauchy avait dit « que les couleurs du prisme montrent que la sphère des actions moléculaires dans les corps transparents liquides ou solides est comparable à la longueur d'onde des rayons lumineux », c'est-à-dire que pour expliquer la décomposition de la lumière blanche par la réfraction, il est nécessaire de tenir compte de l'effet de la distance entre les particules de matière sur le mouvement du milieu luminifère. Si la matière était absolument homogène, il pourrait y avoir réfraction, mais il n'y aurait pas dispersion; par conséquent, puisque la lumière, en traversant un prisme, se décompose, c'est que la matière du prisme est hétérogène et que la grandeur des dernières parties hétérogènes ne dépasse pas la longueur d'onde de l'une des couleurs du prisme que cette hétérogénéité nous permet de séparer.

On peut donc, à l'aide de cette donnée de Cauchy, arriver à déterminer approximativement les dimensions des grains de la matière qui constitue le prisme. En effet, la longueur moyenne d'une onde de lumière visible est environ $0^{mm},0005$ ou $0^{mm},0006$. Mais les dimensions des grains de la matière sont probablement inférieurs à la longueur d'onde, autrement la dispersion, dans l'hypothèse de Cauchy, serait beaucoup plus considérable. « Cependant, dit Tait, nous ne pouvons pas supposer qu'elle soit de beaucoup inférieure à la dix-millième partie de la longueur d'onde de la lumière. Cela veut dire que sur le trajet qu'embrasse l'une de ces ondes lumineuses, dont la longueur est d'environ $0^{mm},0006$ ou $\frac{1}{1650}$ de millimètre, il ne peut y avoir plus de 10.000 alternations de brique à mortier, pour ainsi dire, et de nouveau de mortier à brique. Par suite, en prenant comme facteurs 10.000 et 1.650, nous pouvons dire que, dans un millimètre, cette hétérogénéité ou cette alternation — appelez-la comme vous voudrez — de molécules et d'intervalles, ne peut se produire plus souvent que 16 500 000 fois. 16 500 000 par millimètre serait donc la première approximation très grossière de la valeur de l'hétérogénéité ou de la structure grenue de la matière » (1).

On peut démontrer, à l'aide de l'électromètre de Thompson, que le contact de deux métaux, d'une plaque de zinc et d'une plaque de cuivre, développe de l'électricité. Si l'on sépare ensuite ces deux plaques, la plaque de cuivre sera chargée d'électricité négative, et la plaque de zinc d'électricité positive. Ces

(1) *Conférences sur quelques-uns des progrès récents de la physique.*

deux plaques étant chargées d'électricité de nom contraire s'attireront. Voyons maintenant comment Thompson est arrivé, au moyen de ces données, à déterminer approximativement le diamètre des atomes.

Si l'on pouvait mesurer la valeur de l'attraction électrique entre le plateau de zinc et le plateau de cuivre, on évaluerait ainsi le travail effectué par cette attraction en laissant le plateau de zinc s'élever jusqu'au plateau de cuivre. « Une certaine force, dit Tait, agit le long d'un certain trajet, et nous pouvons calculer le travail effectué par la force. Supposons que nous prenions un très grand nombre de plateaux de zinc et de plateaux de cuivre excessivement minces. Mettons d'abord en bas un plateau de zinc et approchons de lui un plateau de cuivre qui ne le toucherait que par un coin : il y a une attraction électrique entre les deux plateaux. Laissons le plateau de cuivre tomber sur celui de zinc : un certain travail sera effectué. La surface supérieure se trouve alors être de cuivre. Approchons de cette surface un nouveau plateau de zinc, répétons l'expérience, et ainsi de suite : finalement nous aurons une pile de plateaux de zinc et de cuivre superposés. On peut calculer le travail qui serait effectué dans ce cas, mais il est facile de voir que la quantité de travail ne dépend pas de l'épaisseur du plateau de zinc ou de cuivre. En sorte qu'on peut rendre les plateaux aussi minces que l'on veut, la quantité de travail effectué par la pile de plateaux de zinc et de cuivre, quand son épaisseur augmenterait d'un centimètre, serait d'autant plus grande qu'il y aurait plus de plateaux dans cette épaisseur. Il faut donc les rendre de plus en plus minces et plus nombreux dans la même proportion : alors on obtiendra, avec la même masse, un travail électrique de plus en plus grand, et, en poussant l'opération assez loin, on aurait une quantité de travail suffisante pour fondre toute la masse de zinc et de cuivre si le travail était obtenu sous forme de chaleur. Nous voici arrivés à notre explication.

« Il résulte du raisonnement que je viens de faire que, si du zinc et du cuivre, réduits en poudre fine, étaient mélangés ensemble, il serait possible, s'il n'y avait pas de limite à leur division, de rendre les poudres tellement fines que, mélangées ensemble, elles prendraient feu ou au moins fondraient. Or, nous connaissons par l'expérience la quantité de chaleur qui se dégage lorsqu'on mélange du cuivre et du zinc pour former le laiton, de sorte que nous pouvons calculer quelle doit être la petitesse de leurs particules physiques pour que, mélangées ainsi ensemble, elles dégagent une quantité de chaleur qui ne soit pas inférieure à celle qui est observée. Le calcul dépend de beaucoup d'éléments dont nous n'avons pas encore de mesures précises, de sorte que les nombres que nous pouvons donner ne sont qu'approchés ; mais nous pouvons supposer que l'erreur ne dépasse pas 30 ou 40 pour 100, ce qui suffit pour une première approximation dans une question aussi difficile. Il semble que si l'épaisseur des plateaux de zinc ou de cuivre était réduite seulement à 0^{mm},000 000 036 il se dégagerait, si on les empilait alternativement, une quantité de chaleur qui serait plus qu'équivalente à celle qui est produite dans l'action chimique, pendant la fusion. Nous voyons donc, en traitant la question à ce point de vue, que 0^{mm},000 000 036 est bien au-dessous de l'épaisseur à laquelle on peut réduire — en admettant que ce soit possible — un plateau de zinc ou un plateau de cuivre,

sans qu'ils cessent d'être du zinc ou du cuivre, tels que nous connaissons ces métaux. Cela veut dire que les dimensions des grains dans ces métaux dépassent considérablement $0^{mm},000\ 000\ 036$. »

La troisième méthode, employée par Thompson pour arriver à déterminer la grandeur des atomes, repose sur les forces mises en jeu lorsqu'on souffle une bulle de savon.

Par des calculs, que nous ne rapporterons pas ici, Thompson a prouvé que lorsque l'épaisseur de la bulle n'est plus que de $0^{mm},000\ 000\ 025$, cette épaisseur ne pouvait plus être constituée que par quelques molécules superposées.

Daniel Bernouilli a émis le premier l'idée que les gaz sont formés de petites particules libres dans l'espace et animées de mouvements rectilignes très rapides, de telle sorte que la tension des fluides élastiques résulte du choc de leurs particules contre les parois des vases, dans lesquels ils sont emprisonnés. Telle est l'origine de la théorie cinétique des gaz, qui fut reprise et développée ensuite par différents savants.

La loi de Mariotte apparaît comme une conséquence naturelle d'une telle constitution. Qu'un gaz occupant un certain volume et composé d'un nombre déterminé de molécules soit contenu dans un espace clos, par exemple dans le cylindre d'une machine pneumatique, la pression sur le piston sera déterminée par la somme des chocs des molécules répandues dans la couche avoisinante ; que le volume du gaz soit réduit, le nombre des molécules augmentera dans cette couche, ainsi que la somme des chocs, et la pression subira une augmentation proportionnelle. Les vitesses avec lesquelles se meuvent ces molécules sont immenses, ainsi que nous le verrons tout à l'heure. Ces molécules ne peuvent pas parcourir de grands espaces, car leur nombre est tellement grand qu'à chaque instant elles entrent en conflit, s'entrechoquent et rebondissent de telle sorte qu'il en résulte des changements de vitesse et de direction. Ainsi, dans une masse gazeuse, les molécules se meuvent dans tous les sens avec des vitesses variables, et entre deux chocs, dans des directions sensiblement rectilignes.

« La théorie des gaz, fondée, il y a cent ans, par Daniel Bernouilli, est arrivée, dans ce dernier quart de siècle, à un tel degré de perfectionnement par les travaux de Herapath, Joule, Clausius et Maxwell, qu'on y trouve aujourd'hui l'explication de toutes les propriétés non chimiques des gaz.

« Bien qu'on ne sache pas ce que c'est qu'un atome, on peut admettre comme une vérité scientifique établie, qu'un gaz est formé par des molécules en mouvement que des chocs ou influences réciproques empêchent de suivre des lignes droites avec des vitesses constantes, et qui sont distribuées de telle manière, que la longueur moyenne des parties presque rectilignes de la trajectoire de chaque molécule est égale à plusieurs fois la distance moyenne du centre de la molécule au centre de la molécule la plus voisine. Si ces molécules étaient des globes élastiques durs et agissant les uns sur les autres par leur contact, leurs trajectoires seraient des zigzags, composés de parties rectilignes subissant des changements brusques de direction. C'est en partant de cette hypothèse que Clausius a prouvé, par une simple application du calcul des probabilités, que la longueur

de la trajectoire libre parcourue par chaque molécule entre deux chocs consécutifs, est au diamètre de ce globe, dans le rapport de tout l'espace dans lequel les globes se meuvent, à huit fois la somme de leur volume. Mais nous ne pouvons admettre que les molécules d'aucun gaz soient des globes élastiques durs. Deux quelconques d'entre elles doivent, dans tous les cas, agir l'une sur l'autre, de telle manière que lorsqu'elles arrivent très près l'une de l'autre, elles subissent un changement de direction et de vitesse. Ces actions réciproques (que nous appelons forces), étant différentes à différentes distances, doivent varier avec ces distances suivant une certaine loi. Or, si les molécules étaient des globes élastiques durs agissant seulement par leur contact, la loi de la force serait *zéro* lorsque la distance entre deux centres serait plus grande que la somme des rayons, et *répulsion infinie* lorsque cette distance serait moindre que la somme des rayons. L'intervalle entre ces deux limites doit évidemment être un peu rétréci ; et nous admettons, quant à nous, comme beaucoup plus probable, que les molécules qui constituent les gaz sont élastiques molles. Car, d'après les expériences de Maxwell sur les variations de la fluidité des gaz, le temps qui s'écoule entre deux chocs consécutifs des molécules gazeuses est indépendant de la vitesse avec laquelle ces molécules se meuvent, ce qui ne saurait avoir lieu que pour les molécules élastiques molles ; pour des molécules dures, le temps qui s'écoule entre deux chocs consécutifs serait inversement proportionnel aux vitesses du mouvement des molécules.

« Nous savons par les travaux de Joule, Maxwell et Clausius, que la vitesse moyenne des molécules de l'oxygène, de l'azote et de l'air atmosphérique est, à la température et à la pression ordinaires, d'environ 500 mètres par seconde, et que le temps moyen entre deux chocs consécutifs est de un cinq-mille-millionième de seconde. Il en résulte que la longueur moyenne de la trajectoire de chaque molécule entre deux chocs consécutifs est d'environ $0^{mm},0001$. Maintenant comme nous avons abandonné l'hypothèse des molécules élastiques dures, où dimensions des molécules et chocs avaient une signification parfaitement nette, il nous faut définir ces termes. Pour cela, remarquons que, lorsque deux molécules se heurtent, la distance de leurs centres est minimum, et que, lorsqu'elles se quittent, en vertu de la répulsion qui suit le choc, cette distance augmente. Si les molécules étaient dures, le minimum de la distance des centres serait égal à la somme des rayons ; mais en réalité il est très différent dans différents chocs ; et nous pourrons, en considérant seulement le cas de molécules égales, définir le rayon d'une molécule la moitié de la moyenne de la plus courte distance des centres dans un grand nombre de chocs.

« Le diamètre d'une molécule sera, d'après cela, le double du rayon ainsi défini, et son volume une sphère de ce rayon ou de ce diamètre. La définition du rayon que nous venons d'adopter n'est pas tout à fait exacte, mais nous l'admettons ici pour nous rendre plus facile la combinaison que nous nous proposons de faire des résultats obtenus par Clausius et Maxwell.

« D'après les expériences de Cagniard, de Latour, Faraday, Regnault et Andrews sur la condensation des gaz, il faut admettre qu'aucun gaz ne peut être rendu 40.000 fois plus dense qu'à la pression et à la température ordinaires,

sans que son volume soit devenu plus petit que la somme des volumes de ses molécules. Donc, d'après le grand théorème de Clausius cité plus haut, la longueur moyenne de la trajectoire entre deux chocs consécutifs ne peut pas être plus grande que 5000 fois le diamètre de la molécule, et le nombre des molécules dans l'unité de volume ne peut pas dépasser 20 000 000 divisé par le volume d'une sphère ayant cette longueur moyenne pour rayon.

« La longueur de la trajectoire étant égale, comme nous venons de le montrer tout-à-l'heure, à un dix-millième de millimètre, le diamètre des molécules gazeuses ne doit pas être moindre que cinq dix-millionièmes de millimètre, et le nombre des molécules dans 1 cent. cube de gaz, à la densité ordinaire, ne peut être plus grand que 6×10^{21}, ou

6 000 000 000 000 000 000 000

« Quant aux solides et aux liquides, leur densité étant de 5 à 16000 fois plus grande que celle des gaz, le nombre de leurs molécules, dans 1 cent. cube, est de 3×10^{22} à 10^{26}. La distance des centres de deux molécules sera, d'après cela, de 14 à 46 dix-millionièmes de millimètre......

« Pour nous faire une idée de la manière dont, d'après ce qui précède, ces corps sont constitués, figurons-nous une goutte de pluie ou un globe de verre de la grosseur d'un pois, et supposons-les grossis jusqu'à égaler le volume de la terre, leurs atomes étant grossis dans la même proportion. La sphère ainsi obtenue sera composée de petites sphères plus grosses que des grains de plomb, et plus petites que des balles de *cricket* ou des oranges. » (*Nature*, traduction de la *Revue Scientifique*).

Le tableau suivant résume, d'après Maxwell, quelques-unes des données moléculaires, relatives à l'hydrogène, à l'oxygène, à l'oxyde de carbone et à l'acide carbonique :

	Hydrogène	Oxygène	Oxyde de carbone	Acide carbonique
Masse de la molécule (hydrog. = 1).	1	16	14	32
Vitesse moyenne en mètres par secondes	1859	465	497	396
Trajet moyen en dix-millionièmes de millimètre	965	560	482	379
Nombre de millions de collisions par seconde.	17750	7646	9489	9720
Diamètre en dix-millionièmes de millimètre.	5,8	7,6	8,3	9,3
Poids (unité = 1 milligramme divisé par 10^{22}).	46	736	644	1012

On voit, d'après ce tableau, que les atomes d'hydrogène se meuvent avec une vitesse de 1859 mètres par seconde, les atomes d'oxygène avec une vitesse de 465 mètres, etc. Mais ces atomes qui se meuvent avec une telle vitesse, ne peuvent pas parcourir d'aussi grandes distances comme nous l'avons déjà fait

remarquer, car leur nombre est tellement immense, qu'à chaque instant ils arrivent en conflit, s'entre-choquent et rebondissent, de telle sorte que, dans une masse gazeuse formée par des molécules de même espèce, celles-ci se meuvent dans tous les sens, avec des vitesses variables, et entre deux chocs, dans des directions sensiblement rectilignes.

Les molécules, quoique se trouvant en quantité si prodigieuse dans un corps, ne sont jamais en contact les unes avec les autres ; elles sont séparées par des intervalles immenses comparativement à leurs dimensions. Il n'existe pas en effet de corps absolument incompressibles, et sous des pressions énergiques, le volume des plus résistants se laisse réduire sans terme connu. En outre, les corps se contractent par le froid, et ce retrait, dont la limite est indéterminée, implique forcément un rapprochement de leurs molécules. M. Thompson estime que, dans les liquides et les corps transparents, les centre des molécules sont séparés par des distances de $\frac{14 \text{ à } 46}{10\ 000\ 000}$ de millimètre. Leurs distances respectives sont donc de même ordre, toute proportion gardée, que celles où la gravitation fait agir les mondes. En effet, les molécules aériennes sont séparées par un intervalle d'environ cent fois leur diamètrre, alors que la terre se trouve éloignée du Soleil de cent et quelques diamètres solaires, et de la Lune de 30 diamètres terrestres seulement.

« S'il nous était permis, dit Cauchy, d'apercevoir les molécules des différents corps, elles représenteraient à nos regards des espèces de constellations, et en passant de l'infiniment grand à l'infiniment petits, nous trouverions dans les dernières particules de la matière comme dans l'immensité des cieux, des centres d'action placés en présence les uns des autres. »

« Dans ces derniers temps, dit Wurtz, une théorie a surgi qui semble donner une démonstration mathématique et même une représentation expérimentale de l'indivisibilité, bien plus de l'individualité propre et éternel des atomes : ce sont les atomes-tourbillons de sir William Thompson.

« De ce mouvement tourbillonnant nous donnerons une idée en rappelant aux chimistes les couronnes qui s'élèvent dans l'air calme lorsqu'une bulle d'hydrogène phosphoré a crevé à la surface de l'eau, et, à tout le monde, ces cercles que certains fumeurs savent lancer dans l'air. On a construit un appareil qui permet de les produire à volonté. C'est une caisse en bois dont une paroi est percée d'une ouverture circulaire, et dont la paroi opposée est formée par un drap fortement tendu. Dans l'intérieur de la caisse, on produit des fumées de chlorhydrate d'ammoniaque, et on les chasse en appliquant un coup sec contre la paroi élastique. On voit alors un anneau de fumée se dégager par l'ouverture et se propager librement dans la pièce. Tout est mouvement dans cet anneau, et, indépendamment du mouvement de translation, les particules de fumée roulent sur elles-mêmes et exécutent des mouvements de rotation dans chaque section de l'anneau. Ces mouvements ont lieu de l'intérieur de l'anneau vers l'extérieur, dans le sens du mouvement de translation, de telle sorte que la masse entière de l'air ou de la fumée qui forme l'anneau tourne sans cesse autour d'un axe circulaire qui en forme en quelque sorte le noyau. Ces mouvements de rotation

ont cela de remarquable que toutes les particules qui sont situées sur une des lignes courbes qu'on peut tirer dans chaque section de l'anneau sont indissolublement liées dans leur voie circulaire et ne peuvent jamais se quitter ; de cette façon, toute la masse de l'anneau-tourbillon sera toujours formée des mêmes particules. Ceci est un théorème qui a été démontré par M. Helmholtz en 1858. Ce grand savant a analysé les mouvements tourbillonnants qui existeraient dans un liquide parfait, affranchi de tout frottement. Il a prouvé que dans un tel milieu les anneaux-tourbillons, limités par un système de lignes-tourbillons, sont formés par une quantité invariable des mêmes molécules liquides, de telle sorte que les anneaux pourront se propager et même changer de forme sans que jamais la connexion de leurs parties constituantes puisse y être rompue. Ils continueront à tourbillonner, et rien ne pourra les séparer ou les couper, rien ne pourra les détruire. Ceux qui existent dans le liquide y existeront éternellement, et de nouveaux tourbillons ne pourraient y être excités que par un acte de création.

« Les tourbillons de fumée dont nous avons parlé plus haut donneraient de ces tourbillons liquides une image exacte s'ils se formaient et se propageaient dans un fluide parfait. Il n'en est pas ainsi. Mais, tels qu'on peut les faire naître, ils peuvent servir à la démonstration de quelques propriétés de la matière tourbillonnante. Ils sont doués d'élasticité et peuvent changer de forme. Le cercle est leur position d'équilibre, et, lorsqu'ils sont déformés, ils oscillent autour de cette position, qu'ils finissent par reprendre. Mais, qu'on essaye de les couper, ils fuiront devant la lame, ou vont s'infléchir autour d'elle sans se laisser entamer. Ils offrent donc la représentation matérielle de quelque chose qui serait indivisible et insécable. Et lorsque deux anneaux se rencontrent, ils se comportent comme deux corps solides élastiques : après le choc, ils vibrent énergiquement. Un cas singulier est celui où deux anneaux se meuvent dans la même direction, de telle sorte que leurs centres soient situés sur la même ligne et que leurs plans soient perpendiculaires à cette ligne ; alors l'anneau qui est en arrière se contracte continuellement, tandis que sa vitesse augmente. Celui qui avait pris l'avance se dilate au contraire, sa vitesse diminuant jusqu'à ce que l'autre l'ait dépassé, et alors le même jeu recommence, de telle sorte que les anneaux se pénètrent alternativement. Mais, à travers tous ces changements de forme et de vitesse, chacun conserve son individualité propre, et ces deux masses circulaires de fumée se meuvent dans l'air comme quelque chose de parfaitement distinct et indépendant. Ces curieuses expériences ont été faites en Angleterre.

« Donc, M. Helmholtz a découvert les propriétés fondamentales de la matière tourbillonnante, et sir William Thompson a dit : Ce milieu parfait et ces tourbillons qui le parcourent représentent l'univers. Un fluide remplit tout l'espace, et ce que nous nommons matière sont les portions de ce fluide qui sont animées de mouvements tourbillonnants. Ce sont des légions innombrables de très petites fractions ou portions, mais chacune de ces portions est parfaitement limitée, distincte de la masse entière et distincte de toutes les autres, non par sa substance propre, mais par sa masse et par ses modes de mouvements, qualités qu'elle conservera éternellement. Ces portions-là sont les atomes. Dans le milieu

parfait qui les renferme tous, aucun d'eux ne peut changer ou disparaître, aucun d'eux ne peut naître spontanément. Partout les atomes de la même espèce sont constitués de la même façon et sont doués des mêmes propriétés. Ne savons-nous pas, en effet, que les atomes d'hydrogène vibrent exactement selon les mêmes périodes, soit qu'on les chauffe dans un tube de Geissler, soit qu'on les observe dans le soleil ou dans la nébuleuse la plus éloignée.

« Telle est, en peu de mots, la conception des atomes-tourbillons. Elle rend compte d'une manière satisfaisante de quelques propriétés de la matière et de toutes les hypothèses sur la nature des atomes, c'est celle qui paraît offrir le plus de vraisemblance. On voit aussi qu'elle permet de faire revivre, et sous une forme plus acceptable que ne l'avait tenté Prout, l'antique hypothèse sur l'unité de la matière. Est-ce une idée absolument nouvelle ? Non ; elle est renouvelée de Descartes : tant il est vrai que, lorsqu'il s'agit de l'éternel et peut-être insoluble problème de la constitution de la matière, l'esprit humain semble tourner dans un cercle, les mêmes idées se perpétuant à travers les âges et se présentant, sous des formes rajeunies, aux intelligences d'élite qui ont cherché à sonder ce problème. Mais n'y a-t-il pas quelque différence dans la manière d'opérer de ces grands esprits ? Sans aucun doute ; les uns, plus puissants peut-être, mais plus aventureux, ont procédé par intuition ; les autres, mieux armés et plus sévères, par induction raisonnée. Là est le progrès, là est la supériorité des méthodes modernes, et il serait injuste de prétendre que les efforts considérables dont nous avons été les témoins émus n'ont pas poussé l'esprit humain plus avant dans le problème ardu dont il s'agit que ne pouvaient le faire un Lucrère et même un Descartee. » (*La théorie atomique*).

Ainsi, toutes les molécules sont animées d'un double mouvement de rotation et de translation, absolument comme les mondes au milieu de l'immensité. Dans les solides, où la cohésion maintient ces mouvements dans d'étroites limites, nous ne pouvons pas les apercevoir ; mais dans les liquides et surtout dans les gaz, les mouvements moléculaires se trahissent par le phénomène de la diffusion.

« La seule action, dit Graham, qui puisse déterminer le phénomène de la diffusion des gaz à travers les diaphragmes poreux, c'est ce mouvement intestin des molécules, que l'on a aujourd'hui généralement reconnu pour une des propriétés essentielles de l'état gazeux des corps.... En définitive, il n'y a plus le moindre doute que la pénétration d'un gaz dans le vide, et son expansion dans une atmosphère gazeuse à travers une lame de graphite, ne soit due à une même cause : le mouvement (de translation) des molécules de ce gaz. »

Il résulte donc de ce qui précède qu'un corps solide, liquide ou gazeux serait une sorte de petit monde microscopique, dans lequel s'équilibrent ou se meuvent, sous l'action de forces attractives ou répulsives, les éléments matériels situés à des distances relativement considérables les unes des autres.

« Voici un cristal ; sous le microscope sa masse apparaît compacte et homogène. Entre les faces et les plans de clivage, nulle solution de continuité. Et pourtant la matière n'y est pas continue, et s'il s'agit d'un corps composé, elle n'y est pas homogène. Les plus petits rudiments des cristaux sont formés par des agrégations sans nombre de molécules semblables et semblablement disposées.

Chacune de ces molécules est formée d'atomes, en nombre plus ou moins considérable. Ils sont placés à des distances sensibles par rapport à leurs dimensions, et vibrent d'une façon coordonnée, formant des systèmes en équilibre, dont chacun est animé de mouvements déterminés et se trouve en rapport avec des systèmes du même genre. Pour le corps solide dont il s'agit, les systèmes atomiques, c'est-à-dire les molécules qui le forment, conservent leurs positions respectives, et sont comme orientés et enchaînés les uns à l'égard des autres, quoique chacun ait son orbite et une certaine liberté d'allures. C'est la cohésion, disons-nous, qui maintient les molécules dans leurs sphères ; c'est l'affinité qui maintient les atomes dans les limites plus étroites de la molécule.

« Mais qui sait, au fond, ces forces sont peut-être de même nature, seulement elles agissent à des distances différentes, et sous l'influence des mêmes causes, elles vont se manifester diversement, donnant lieu, l'une à des phénomènes physiques, et l'autre à des phénomènes chimiques, ces derniers n'étant, en quelque sorte, que la continuation des autres. » (Wurtz : *De l'atomicité*).

Les atomes de même espèce chimique restent éternellement identiques à eux-mêmes et absolument invariables,quelles que soient les évolutions des corps organiques ou inorganiques où ils se trouvent, dans quelque combinaison que la suite des temps puisse les appeler à entrer.

« Les molécules (atomes) sont conformées, dit Clerk Maxwell, d'après un type constant avec une précision que l'on ne peut trouver dans les propriétés sensibles des corps qu'elles constituent. En premier lieu, la masse de chaque molécule individuelle et toutes ses autres propriétés sont absolument inaltérables. En second lieu, les propriétés de toutes les molécules de même espèce sont absolument identiques.

« Considérons les propriétés de deux sortes de molécules, celles de l'oxygène et de l'hydrogène. Nous pouvons nous procurer des spécimens d'oxygène de sources très différentes, de l'air, de l'eau, de roches de chaque époque géologique. L'histoire de ces spécimens a été très différente, et si pendant des milliers d'années la diversité des circonstances pouvait produire une différence de propriétés, les échantillons d'oxygène l'auraient montré.

« Nous pouvons également produire de l'hydrogène, de l'eau, de la houille, ou, comme Graham l'a fait, du fer météorique.

« Prenez 2 litres de n'importe quel spécimen d'hydrogène, il se combinera exactement avec un litre de n'importe quel échantillon d'oxygène, et il se formera exactement deux litres de vapeur d'eau. Si, pendant toute l'histoire antérieure de l'un et de l'autre de ces spécimens, emprisonnés dans les roches, coulant dans la mer, ou parcourant des régions inconnus avec les météorites, si une modification quelconque avait eu lieu, les relations ne seraient plus conservées.

« Mais nous avons une autre méthode complètement différente pour comparer les propriétés des molécules. La molécule,quoique indestrutible,n'est pas un coup dur, rigide ; elle est susceptible de mouvements internes, et quand on l'excite elle émet des rayons dont la longeur d'onde est une mesure du temps de vibration de la molécule.

« Au moyen du spectroscope, les longueurs d'onde des différentes sortes de

lumière peuvent être comparées à un dix-millième près. Dans cette voie, on a reconnu que non seulement les molécules empruntées à divers échantillons d'hydrogène de nos laboratoires subissent les mêmes périodes de vibration, mais que de la lumière vibrant de la même manière est émise par le soleil et les étoiles fixes.

« Nous sommes ainsi assurés que des molécules de même nature que celles de notre hydrogène existent dans les régions éloignées, ou au moins qu'elles existaient quand fut émise la lumière qui nous les fait voir.

« En comparant les dimensions des édifices des Egyptiens et des Grecs, il apparaît qu'ils avaient une commune mesure. Si aucun ancien auteur n'avait conservé ce fait, que les deux nations employèrent la même coudé comme étalon de longueur, nous pourrions donc le conclure des édifices eux-mêmes. Nous aurions aussi le droit d'affirmer qu'à une époque ou à une autre, un étalon matériel de longueur a du être transporté d'une contrée vers l'autre, ou que les deux pays ont obtenu leurs mesures-types d'une commune source.

« Mais dans les cieux nous découvrons par leur lumière, et par leur lumière seule, des étoiles si éloignées l'une de l'autre qu'aucune chose matérielle ne peut jamais avoir passé de l'une à l'autre ; cependant cette lumière, qui est pour nous la seule preuve de l'existence de ces mondes éloignés, nous dit aussi que chacun d'eux est construit avec des molécules de même espèce que celles que nous trouvons sur la terre. Par exemple, une molécule d'hydrogène de Sirius ou d'Arcturus, exécute ses vibrations présisément dans le même temps.

« Chaque molécule porte donc, marqué sur elle, à travers l'univers, l'empreinte d'un système métrique aussi distinctement que le mètre des Archives de Paris, ou la double coudée royale du temple de Karnac.

« On ne peut faire aucune théorie d'évolution pour rendre compte de la similitude des molécules, car l'évolution implique un changement continuel, et la molécule est incapable d'accroissement ou de détérioration, de génération ou de destruction.

« Aucun des phénomènes de la nature n'a jamais produit la plus légère différence dans les propriétés d'une molécule.

« Nous ne pouvons donc attribuer ni l'existence ni l'identité des propriétés des molécules à aucune des causes naturelles que nous connaissons.

« Nous avons été ainsi conduits, en suivant une route strictement scientifique, très près du point où la science doit s'arrêter....

« La science n'est pas compétente pour raisonner sur la création de la matière, et nous atteignons en ce point la suprême limite de notre faculté de penser. Ce n'est que quand nous contemplons, non la matière en elle-même, mais la forme sous laquelle elle existe actuellement, que notre esprit trouve quelque chose qu'il puisse saisir. » (*Revue scientifique*, 1873).

Ainsi, en résumé, un corps simple est constitué par des éléments infiniment petits, ou atomes, continuellement en vibration au milieu de l'éther, lequel remplit les intervalles qui les séparent les uns des autres.

Lorsqu'un de ces atomes se réunit avec un ou plusieurs atomes d'un autre corps simple, leur combinaison forme une molécule.

Des agrégats de molécules, séparées les unes des autres par des intervalles remplis d'éther au milieu duquel elles gravitent, et retenues par la cohésion, comme les atomes sont retenus dans la molécule par l'affinité, constituent les corps composés.

La molécule (*molecula*, petite masse) est le dernier terme de division d'un corps composé, comme l'atome (ἀτέμνω, insécable) est celui des corps simples ; si on voulait pousser la division plus loin, les atomes dont elle est formée se sépareraient, et la nature du corps composé serait changée.

La matière n'est donc pas divisible à l'infini : ses dernières particules, au contraire, ont des dimensions et des formes déterminées ; deux grandes lois positives, celle des *proportions définies*, ainsi que celle des *proportions multiples*, confirment heureusement cette théorie.

Comme nous l'avons vu, la combinaison de un ou de plusieurs corps simples ou composés donne naissance à des corps nouveaux, jouissant de propriétés différentes de celles de leurs composants.

Tous les corps que nous connaissons ont été divisés en deux grands groupes : les *corps inorganiques* et les *corps organiques*.

Les uns et les autres peuvent être formés de deux, de trois, ou d'un plus grand nombre de principes constituants simples ou composés ; mais les premiers peuvent ne pas contenir de carbone, tandis que les seconds en renferment toujours ; en outre, ceux-ci sont généralement beaucoup plus instables que ceux-là.

A l'aide des quatre éléments : carbone, hydrogène, oxygène et azote, auxquels s'ajoutent quelquefois, en petites quantités, le fer, le soufre, le phosphore, et plus rarement quelques autres substances, la nature a produit des corps de moins en moins simples, en associant leurs atomes d'une façon différente, mais qui malheureusement nous est complètement inconnue.

Telle est, en abrégé, l'état actuel de nos connaissances sur la constitution de la matière. Les théories que nous venons d'exposer expliquent généralement bien les phénomènes physiques et chimiques qui se passent sous nos yeux ; mais il ne faut pas oublier que la plupart d'entre elles ne reposent que sur des hypothèses probables. Elles n'ont pas encore acquis un degré suffisant de certitude, pour que la science puisse les admettre définitivement, et, dans l'avenir, peut-être seront-elles jugées insuffisantes ou erronées.

HYPOTHÈSES SUR L'UNITÉ DE LA MATIÈRE

Un chimiste anglais, nommé Prout, a émis au commencement de ce siècle l'hypothèse suivante : « Les poids atomiques de tous les corps simples sont des multiples exacts du poids atomique de l'hydrogène. » Il admit, comme conséquence de son hypothèse, l'unité de la matière, et considéra les divers éléments comme formés par la condensation successive de l'hydrogène, contrairement à l'opinion de Berzélius, qui regardait les corps simples comme autant d'êtres distincts.

On reconnut ensuite que certains équivalents, ceux des corps les plus analogues par leurs propriétés, sont quelquefois égaux, ou qu'ils paraissent du moins être liés entre eux par des rapports très simples, tels que celui de 1 : 2.

On reconnut de plus que, si l'on considère trois corps très rapprochés les uns des autres par leurs allures chimiques, l'équivalent du corps intermédiaire paraît être assez souvent représenté par la moyenne exacte du poids des équivalents des deux éléments extrêmes.

Mais à mesure que le perfectionnement des méthodes analytiques permit de déterminer plus rigoureusement les équivalents des corps, ceux-ci ne furent plus représentés, comme au temps de Prout, par des nombres entiers, mais bien par des nombres décimaux, qui, par conséquent, ne sont plus des multiples de l'équivalent de l'hydrogène, puisque celui-ci est est égal à 1.

L'hypothèse de Prout renversée, c'est-à-dire la possibilité de la formation de tous les corps simples par la condensation de l'un d'eux, l'hydrogène, une fois écartée, l'hypothèse de l'unité de la matière n'en subsiste pas moins. Il suffit, en effet, de supposer que la substance primordiale inconnue possède un poids qui est un sous-multiple de celui de l'hydrogène.

Dumas, en 1859, examina de nouveau cette question intéressante dans un mémoires inséré dans les *Annales de chimie*.

Il décomposa le problème général en questions spéciales assez circonscrites pour en devenir susceptibles d'être traduites en expériences et d'être soumises à l'épreuve décisive de l'observation directe, au jugement impartial de la balance.

Première question. — *Les équivalents de tous les corps simples sont-ils des multiples de celui de l'hydrogène par des nombres entiers ?*

Dumas, pour répondre à cette question, commença par déterminer le plus rigoureusement possible les équivalents du chlore, du cuivre et du baryum, qui sont le plus en désaccord avec la loi de Prout ; il trouva les nombres suivants :

Chlore. . . .	35,5
Cuivre. . . .	32,75
Baryum . . .	68,5

Par conséquent la loi de Prout n'est pas confirmée dans son expression absolue ; les équivalents de tous les corps simples ne sont pas tous des multiples de l'hydrogène par un nombre entier.

C'est vrai ; mais ils pourraient être des multiples d'une unité différente qui, pour certains corps simples serait représenté par un corps inconnu, dont l'équivalent aurait un poids égal à la moitié de celui de l'hydrogène.

A cette première question, Dumas répond que les équivalents des corps simples sont souvent des multiples par des nombres entiers de l'équivalent de l'hydrogène pris pour unité ; que néanmoins lorsqu'il s'agit du chlore, du baryum, du manganèse, du nickel, du cobalt et du plomb, aussi bien que du double équivalent de l'aluminium, du zinc et du strontium, l'unité à laquelle il convient de les comparer est égale à 0,5 seulement de l'équivalent de l'hydrogène.

Deuxième question. — *Existe-t-il des corps simples dont les équivalents soient entre eux en poids comme 1 : 1 ou comme 1 : 2 ?*

Dumas détermina les équivalents d'un certain nombre de corps, en employant les méthodes les plus rigoureuses possible, et trouva :

	Equivalents
Tungstène.	92
Molybdène	48
Soufre.	16
Cobalt.	29,5
Nickel	29,5
Manganèse	27,5
Aluminium	13,75
Etain	59
Fer	28
Cadmium.	56

Ainsi l'équivalent de l'étain est exactement le double de ceux du cobalt et du nickel, l'équivalent du fer est le double de celui de l'azote, l'équivalent du cadmium est double de celui du fer, et quadruple de celui de l'azote ; cependant l'étain n'a aucune analogie avec l'azote, le cadmium n'a aucune analogie avec l'azote, ni avec le fer.

En résumé :

L'équivalent de l'oxygène est à celui du soufre	::	1	:	2
L'équivalent du cobalt est à celui du nickel	::	1	:	1
L'équivalent du molybdène est à celui du tungstène.	::	48	:	92
Les équivalents du nickel et du cobalt sont à celui de l'étain .	::	1	:	2
L'équivalent de l'azote est à celui du fer.	::	1	:	2
L'équivalent du fer est à celui du cadmium.	::	1	:	2

Dans les deux premiers cas, il s'agit de corps de la même famille naturelle, et le rapport est simple ;

Mais dans le troisième, il s'agit encore de corps de la même famille naturelle, et le rapport est très loin d'être simple ;

Et dans les trois derniers, où le rapport est simple, les corps qui le présentent appartiennent certainement à des familles naturelles très différentes.

Dumas répond alors à la 2e question :

Des corps analogues par leurs propriétés peuvent donc avoir des équivalents exactement liés entre eux par des rapports très simples,tels que 1 : 1, 1 : 2. Il peut arriver, toutefois, que de tels rapports n'existent pas, même pour les corps les plus analogues, quoique les nombres qui représentent les vrais équivalents semblent aussi près que possible de les réaliser. Il peut arriver enfin que de tels rapports existent entre des corps qui ne sont liés entre eux par aucune analogie naturelle.

TROISIÈME QUESTION. — *Etant donnés trois corps simples appartenant à la même famille naturelle, l'équivalent du corps intermédiaire est-il toujours égale à la demi-somme des équivalents des deux corps extrêmes?*

Ainsi 16 + 64, équivalents du soufre et du tellure, donnent 80, dont la moitié 40 représente à très peu près l'équivalent du sélénium.

20 + 68, équivalents du calcium et du baryum, donnent 88, dont la moitié 44 représente à très peu près l'équivalent du strontium.

7 + 39, équivalents du lithium et du potassium, donnent 46, dont la moitié 23 est à très peu près l'équivalent du sodium.

Mais il existe trois corps, le chlore, le brome et l'iode, qui offrent entre eux les plus grandes analogies. Leurs équivalents sont représentés par 35,5,80 et 127. L'équivalent du brome n'est pas égal, comme on le voit, à la demi-somme des équivalents du chlore et de l'iode.

Par conséquent, pour trois corps de la même famille, le poids de l'équivalent du corps intermédiaire peut être égal à la demi-somme du poids des équivalents des deux corps extrêmes ; mais le contraire peut aussi se réaliser à l'égard des corps les mieux unis par des affinités naturelles.

QUATRIÈME QUESTION. — *Les nombres qui représentent les équivalents des corps simples proprement dits appartenant à la même famille naturelle offrent-ils dans leur génération quelques lois analogues à celles qu'on découvre dans la génération des nombres représentant les équivalents des radicaux organiques de la même série naturelle ?*

Considérons la série organique suivante :

Hydrogène	Méthylène	Ethylène	Propylène	Butylène	Amylène, etc.
H = 1	$C^2H^2 = 14$	$C^4H^4 = 28$	$C^6H^6 = 42$	$C^8H^8 = 56$	$C^{10}H^{10} = 70$

Les équivalents de ces composés forment, à partir de l'hydrogène = 1, une progression arithmétique dont la raison est 14 ; en effet :

Hydrogène = 1
Méthylène = 14
Ethylène = 28 = 14 × 2
Propylène = 42 = 14 × 3
Butylène = 56 = 14 × 4
Amylène = 70 = 14 × 5
etc...

On peut représenter cette progression par la formule $a + nd$.

De même les ammoniums composés peuvent se représenter par la formule générale :

$$a + n \begin{cases} d \\ d' \\ d'' \\ d \\ \text{etc.} \end{cases}$$

dans laquelle $a = AzH^4$, n un nombre entier égal à 4 ou au-dessous, et d, d', d'', d''', etc., les équivalents respectifs de chacuns des carbures de la série C^nH^n.

Les métalloïdes qui forment la famille du chlore ont pour équivalents les nombres suivants :

Chlore. . . 35,5
Brome. . . 80
Iode. . . . 127
Fluor . . . 19

Ces quatre nombres, que rien ne semble rattacher les uns aux autres, sont pourtant liés par des formules tout-à-fait semblables à celles des séries organiques précédentes. En représentant le fluor par a, la différence du fluor au chlore par d, et par d' une différence complémentaire qui est nécessaire pour passer du brome au chlore, on trouve pour le fluor, le chlore, le brome et l'iode :

$$a,$$
$$a + d$$
$$a + 2d + d'$$
$$a + 2d + 2d' + d''$$

Ou en nombres :

Fluor.	19
Chlore	19 + 16,5 = 35,5
Brome	19 + 33 + 28 = 80
Iode	19 + 33 + 56 + 19 = 127

L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, dont les équivalents respectifs sont 14, 31, 75, 120, 208, rentrent dans la formule :

$$a$$
$$a + d$$
$$a + d + d'$$
$$a + d + 2d'$$
$$a + d + 4d'$$

Soit en nombres :

Azote.	14
Phosphore. . .	14 + 17 = 31
Arsenic.	14 + 17 + 44 = 75
Antimoine . . .	14 + 17 + 88 = 119
Bismuth	14 + 17 + 176 + 207.

Si on compare terme à terme les équivalents des deux familles précédentes, on est frappé de la régularité des rapports qui existent entre eux :

Série du fluor.	19	35.5	80	127	»
Série de l'azote.	14	31.0	75	122	210
	5	4.5	5	5	

En ajoutant un même nombre aux équivalents du fluor et de l'azote, on obtient les équivalents d'un corps correspondant de chacune de ces deux familles. Ainsi ;

Fluor. . . .	19 + 108 = 127	Iode.
Azote. . . .	14 + 108 = 122	Antimoine.
Fluor. . .	19 + 61 = 80	Brome.
Azote. . . .	14 + 61 = 75	Arsenic.

On peut représenter la génération des équivalents des corps qui appartiennent à ces deux familles par la même formule :

$$a$$
$$a + d$$
$$a + 2d + d'$$
$$a + 2d + 2d' + d''$$

Ce qui donne en nombres :

14	Azote.	14
14 + 16,3... + 0.5 . . .	Phosphore. .	31
14 + 33 + 28.	Arsenic. . . .	75
14 + 31 + 56 + 19 . . .	Antimoine . .	122
14 + 33 + 56 + 19 + 88. .	Bismuth . . .	210
19	Fluor	19
19 + 16,5.	Chlore	35,5
19 + 33 + 28.	Brome	80
19 + 33 + 56 + 19 . . .	Iode	127

Le carbone, le bore, le silicium et le zirconium ont pour équivalents respectifs 6, 11, 21, 66 : la génération des équivalents de cette famille peut s'exprimer par la relation :

$$a$$
$$a + d$$
$$a + 3d$$
$$a + 12d$$

Ce qui donne en nombres, en faisant $d = 5$:

6.	Carbone.
6 + 5 = 11 . .	Bore.
6 + 15 = 21 . .	Silicium.
6 + 60 = 66 . .	Zirconium.

L'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure ont pour équivalents respectifs, 8, 16, 40, 64.

La génération des équivalents de cette famille peut s'exprimer par :

$$a$$
$$a + d$$
$$a + 4d$$
$$a + 7d$$

Ce qui donne en nombres, en faisant $d = 8$:

8.	Oxygène.
8 + 8 = 16 . .	Soufre.
8 + 32 = 40 . .	Sélénium.
8 + 56 = 64 . .	Tellure.

On peut aussi, puisque $a = d$, représenter la génération des équivalents de cette famille par :

$$a$$
$$2a$$
$$5a$$
$$8a$$

c'est-à-dire qu'on pourrait regarder tous les nombres de cette famille comme

des modifications allotropiques d'un même corps. Mais les déterminations nouvelles des équivalents du sélénium et du tellure, faites par Dumas, sont en désaccord avec cette relation.

Le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum et le plomb sont reliés entre eux par une différence égale à 8 ou à ses multiples :

12.	Magnésium.
12 + 8 = 20 .	Calcium.
12 + 32 = 44 .	Strontium.
12 + 56 = 68 .	Baryum.
24 + 80 = 104 .	Plomb.

Dumas trouva ensuite pour équivalent du baryum 68,5, et pour celui du plomb 103,5, ce qui ne modifie que très légèrement les relations précédentes.

En comparant terme à terme les équivalents des familles de l'oxygène et du calcium, on trouve :

	12	20	43,75	68,5	103.5	
	8	16	39,75	64,5	99,5	(Osmium)
Différence commune	4	4	4	4	4	

En représentant par *a* l'oxygène ou le magnésium, on obtient la progression suivante, applicables aux corps des deux séries :

a Oxygène ou Magnésium.
a + 8 Soufre ou Calcium.
a + 8 + 23,75 Sélénium ou Strontium.
a + 8 + 23,75 + 24,75 Tellure ou Baryum.
a + 8 + 23,75 + 24,75 + 35 Osmium ou Plomb.

A la suite de ces considérations, Dumas proposa de ranger les corps simples dans trois séries distinctes, où les équivalents paraissent être respectivement des multiples de 1, de 0,5 ou de 0,25 par un nombre entier.

Voici les conclusions de Dumas :

« Les composés que les trois règnes offrent à notre étude se réduisent par l'analyse à un certain nombre de radicaux susceptibles d'être classés par familles naturelles ;

« Les caractères de ces familles, soit qu'il s'agisse des radicaux de la chimie minérale, soit qu'il s'agisse des radicaux de la chimie organique, montrent d'incontestables analogies ;

« Mais les radicaux de la chimie minérale diffèrent des radicaux de la chimie organique, en ce sens que s'ils sont composés, ils jouissent du moins d'une stabilité telle, que les forces connues sont incapables d'en opérer la décomposition ;

« Toutefois, cette analogie qui se révèle entre les radicaux de la chimie minérale et les radicaux de la chimie organique, autorise certainement à se demander si les premiers comme les seconds ne sont pas des corps composés.

« Cependant il est nécessaire d'ajouter qu'elle ne donne aucune lumière sur les moyens d'opérer leur décomposition, et que si celle-ci se réalise jamais, ce

sera par l'emploi de forces ou de réactions que nous ne soupçonnons même pas.

« Les équivalents des corps simples ou radicaux de la chimie minérale semblent être tous des multiples d'une certaine unité qui serait égale à 0,5 ou à 0,25 du poids de l'équivalent de l'hydrogène.

« Lorsqu'on range dans une même série les équivalents des radicaux d'une même famille soit de la chimie minérale, soit de la chimie organique, le premier terme détermine le caractère chimique de tous les corps qui en font partie.

« L'ammonium est reproduit dans toutes ses qualités essentielles par les ammoniums composés. Le méthylium prête sa forme et ses allures à tous les radicaux des alcools et des éthers.

« Le type du fluor reparaît dans le chlore, le brome et l'iode ; celui de l'oxygène dans le soufre, le sélénium et le tellure ; celui de l'azote dans le phosphore, l'arsenic et l'antimoine ; celui du titane dans l'étain ; celui du molybdène dans le tungstène, etc.

« Comme si en appelant a le premier terme de la progression, et d sa raison, on pouvait dire que dans tout équivalent $a + nd$, c'est a qui donne le caractère chimique fondamental et qui fixe le genre, tandis que nd détermine seulement le rang dans la progression et précise l'espèce.

« Enfin, les équivalents des corps de deux familles naturelles peuvent se ranger dans des séries parallèles lorsqu'on opère sur les radicaux de la chimie minérale, tout comme lorsqu'on opère sur les radicaux de la chimie organique.

Ainsi donc si on admet que la substance primordiale, dont tous les corps simples seraient des multiples, a un poids atomique quatre fois plus petit que l'hydrogène, l'hypothèse de Prout, ainsi modifiée, reprend toute sa généralité.

La classification de Mendéléeff, basée sur la corrélation qui existe entre les propriétés chimiques et le poids atomique des éléments, est venue encore dernièrement confirmer l'hypothèse de l'unité de la matière (Voir *Classification des métaux*).

L'analyse spectrale semble encore donner raison aux partisans de l'unité de la matière.

Lorsqu'on veut obtenir le spectre d'une substance, il faut volatiliser celle-ci dans une flamme gazeuse et faire tomber les rayons lumineux sur la fente du spectroscope. Dans ces conditions, il se produit généralement un spectre dont les lignes perpendiculaires occupent le champ entier de la bande.

Un savant anglais, M. Normann Lockyer, en interposant une lentille entre la flamme et la fente du spectroscope, a étudié les diverses régions de la vapeur incandescente, et constaté que toutes les lignes du spectre de la substance volatilisée n'occupent pas toute la longueur du champ de la bande. Examinant ensuite les spectres produits par des alliages constitués par différentes proportions de deux métaux, il vit que lorsqu'un des métaux constituants n'entrait dans l'alliage qu'en très petite quantité, son spectre était réduit à sa forme la plus simple, et que les lignes qui sont les plus longues dans le spectre de la substance pure apparaissaient seules. Si l'on vient à augmenter la proportion de ce métal, les autres lignes se montrent graduellement dans l'ordre de la longueur relative qu'elles présentent dans le spectre de la substance à l'état de pureté. Passant alors aux corps composés, il constata que les lignes produites

par une substance déterminée varient non seulement en longueur et en nombre, mais encore en éclat et en épaisseur suivant la proportion relative de cette substance.

M. Lockyer prit un grand nombre de photographies de spectres, et observa lui-même directement plus de cent mille de ces spectres. Il est fort difficile d'obtenir des substances chimiquement pures, aussi les photographies furent-elles soigneusement comparées afin d'éliminer de chacune les lignes produites par les impuretés contenues dans la substance observée. Il considéra comme absent un élément particulier à l'état d'impureté, lorsque ses lignes les plus longues et les plus fortes n'existaient pas sur la photographie.

Ce travail préliminaire étant fait, M. Lockyer vit que les spectres des métaux différents offraient des lignes identiques, qu'il était impossible de mettre sur le compte d'impuretés ; car par l'observation des spectres de métaux absolument purs, il constata la présence de lignes qui n'auraient pas dû exister si le métal était véritablement un corps simple.

Le père Secchi a subdivisé les étoiles en trois groupes, d'après la nature de leur spectre : 1° les étoiles blanches ; 2° les étoiles jaunes ; 3° les étoiles rougeâtres.

Le spectre de Sirius, la plus brillante de toutes les étoiles blanches, est continu et sillonné seulement de quelques minces raies noires ; il est remarquable par la grande extension de la région bleue et violette, indice de la haute température de sa photosphère. Les raies noires, dues à de minces couches de vapeur de fer, de magnésium, etc., sont tellement faibles qu'on a peine à les distinguer; au contraire, les quatre raies de l'hydrogène sont très marquées.

Le spectre des étoiles jaunes (Soleil, Aldébaran, α du Bouvier, etc.) est caractérisé par un grand nombre de raies noires très distinctes, appartenant aux vapeurs de nos divers métaux ; la partie la plus réfrangible, le bleu et le violet, est moins intense que dans la lumière des étoiles blanches. Les raies de l'hydrogène subsistent encore, mais moins marquées.

Les étoiles rougeâtres donnent un spectre dont la région bleue et violette est très faible, et dans lequel les raies de l'hydrogène manquent le plus souvent. Ce spectre présente, à côté des raies ordinaires, des bandes d'absorption qui lui donnent un aspect cannelé (α d'Hercule, α d'Orion, T du bélier, etc.).

Ces trois types d'étoiles répondent à des phases de plus en plus avancées de refroidissement, et on peut dire que plus une étoile est refroidie, plus l'hydrogène libre y disparaît.

M. Lockyer dirigea ensuite ses études spectroscopiques sur le soleil et sur les autres astres, et vit, ainsi que l'avait indiqué le père Secchi, que plus un astre est chaud plus son spectre est simple. Il expliqua ce fait en admettant une dissociation céleste, plus complète que celle que nous pouvons produire dans nos fourneaux, qui divise les corps en éléments dont le poids atomique est de plus en plus faible, à mesure que la température s'élève.

Les expériences de M. Lockyer donnent donc un certain fondement à l'hypothèse de l'unité de la matière, d'après laquelle les corps simples seraient formés par la condensation d'une matière primordiale unique.

Mais aux conséquencces qu'on peut déduire des expériences remarquables de M. Lockyer, M. Berthelot a fait une grave objection tirée de la loi des chaleurs spécifiques.

« Je pense, dit-il, qu'il faut énoncer avec réserve l'hypothèse d'une décomposition progressive de tous les corps sous l'influence d'une température croissante, laquelle ramènerait d'abord les substances composées aux éléments simples actuellement reconnus des chimistes, puis ceux-ci à des éléments plus simples encore, soit identiques avec certains éléments actuels, soit même complètement nouveaux. En effet, les corps simples, tels que nous les connaissons, possèdent certains caractères positifs qui n'appartiennent pas aux corps composés ; telles sont les relations qui existent entre la chaleur spécifique d'un corps, sa densité gazeuse et son poids atomique, relations indépendantes de sa température. »

La chaleur spécifique de tous les gaz simples est la même, d'après la loi de Dulong et Petit ; elle est constante et indépendante de la température et de la pression, pourvu que la température ne soit pas trop basse ou la pression trop considérable.

Ainsi, tous les gaz simples, pris sous le même volume, absorbent la même quantité de chaleur pour s'élever de 1 degré.

Les gaz composés formés sans condensation possèdent la même chaleur spécifique moléculaire que les gaz simples ; elle est également constante et indépendante de la température et de la pression. D'où l'on conclut que la chaleur spécifique des gaz combinés est la même que s'ils étaient simplement mélangés.

Les gaz composés formés avec condensation possèdent, au contraire, une chaleur spécifique, tant à pression qu'à volume constants, dont la valeur numérique est toujours supérieure à la valeur correspondante des gaz simples.

Les chaleurs spécifiques moléculaires des gaz composés formés sans condensation sont les mêmes que les chaleurs spécifiques de leurs éléments ; mais elles répondent pour les gaz simples au double de leur équivalent, et pour les gaz composés de cet ordre, à l'équivalent même. En effet, le poids moléculaire de ces gaz composés est égal à leur équivalent, lequel est la somme des équivalents de leurs composants ; tandis que les poids moléculaires des gaz simples est double (ou quadruple) de l'équivalent. Ainsi :

La quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré le poids équivalent d'un gaz composé formé sans condensation est double (ou quadruple) de la quantité de chaleur nécessaire pour le poids équivalent d'un gaz simple.

Par exemple, 1 équivalent d'hydrogène $H = 1$ absorbe, à pression constante, 3,4 calories pour s'élever de 1 degré, tandis que l'équivalent d'acide chlorhydrique $HCl = 36,5$ absorbe 6,8 colories.

« Ces faits étant admis, dit M. Berthelot, comme la conséquence des observations des physiciens relatives aux chaleurs spécifiques, il est facile d'assigner quels caractères devrait offrir un des corps actuellement réputés simples, s'il était formé en réalité par la réunion de plusieurs autres de nos éléments actuels

combinés entre eux, ou bien encore par la condensation de plusieurs équivalents d'un même élément.....

« S'il s'agissait d'un de nos corps gazeux, qui fut réputé à tort élémentaire, pour qu'un tel composé satisfît à la loi de Dulong et Petit, il devrait être formé sans condensation par l'union de deux éléments hypothétiques.

« En effet, les gaz composés formés sans condensation sont les seuls qui présentent à toute température une chaleur spécifique constante et égale à celle des gaz simples sous le même volume. Tous les autres gaz composés possèdent, soit à froid, soit à une température élevée, une chaleur spécifique beaucoup plus forte.

« Mais, d'autre part, le volume moléculaire de ce prétendu corps simple répondrait à un seul équivalent de la substance ; tandis que le même volume moléculaire représente 2 ou 4 équivalents pour tous les composés connus. L'hypothèse que nous venons de faire ne s'applique donc à aucun de ceux-ci (sauf peut-être au chlore et au brome qui offrent une anomalie).

« D'où il suit qu'il ne peut exister aucun de nos éléments actuels, tel que sa molécule chimique soit constituée par la réunion d'un certain nombre de molécules des autres éléments connus, identiques ou dissemblables ; je dis à la façon de nos corps composés actuellement connus et suivant les lois physiques manifestées par l'étude de ces éléments. En particulier, il n'existe pas d'éléments polymères jouant le même rôle chimique que l'élément dont il dérive, c'est-à-dire constitué au sens des composés polymères de la chimie organique, composés dont l'équivalent, le poids moléculaire et la chaleur spécifique, tant moléculaire qu'équivalente, soient la somme des équivalents, des poids moléculaires et des chaleurs spécifiques, tant moléculaires qu'équivalentes, de leurs composants. »

Ainsi, si l'on compare une série d'éléments dont les poids moléculaires sont à peu près multiples les uns des autres :

L'hydrogène dont le poids moléculaire			$= 1 \times 2$
L'oxygène	—	—	$= 16 \times 2$
L'azote	—	—	$= 14 \times 2$

si une molécule d'oxygène résultait, par exemple, de l'association de 16 molécules d'hydrogène, il faudrait qu'elle occupât un volume 16 fois plus grand, autrement la chaleur spécifique de l'oxygène ne satisferait pas aux lois des chaleurs spécifiques des corps composés. De même la molécule d'azote devrait occuper un volume 14 fois plus grand.

Si, des corps gazeux, nous passons à l'examen des corps solides, nous voyons que, suivant la loi de Dulong et Petit, les éléments appartenant à une même famille ont la même chaleur spécifique sous des poids équivalents, tandis que la chaleur spécifique d'un corps composé solide, rapporté à son équivalent, est à peu près la somme de celle des éléments qui le constituent.

Soit, par exemple, les corps suivants qui appartiennent à la même famille :

	Équivalents	Chaleurs spécifiques.
Soufre.	$8 \times 2 = 16$	2,84
Sélénium	$8 \times 5 = 40$	3,02
Tellure	$8 \times 8 = 64$	3,03

Les chaleurs spécifiques moléculaires ont des valeurs doubles. Par conséquent, la chaleur spécifique moléculaire est sensiblement constante pour les éléments analogues dont les équivalents sont multiples les uns des autres.

Au contraire, pour les carbures polymères suivants :

Ethylène, équivalent et poids moléculaire.			$14 \times 2 = 28$
Amylène	—	—	$14 \times 5 = 70$
Caprylène	—	—	$14 \times 8 = 112$
Décylène	—	—	$14 \times 10 = 140$
Ethalène	—	—	$14 \times 16 = 224$

on constate que les chaleurs moléculaires sont multiples les unes des autres, et croissent proportionnellement aux équivalents.

Par conséquent, la chaleur spécifique moléculaire d'un polymère est sensiblement multiple de celle du corps non condensé, pris sous le même état.

Il y a donc, sous le rapport de la chaleur spécifique, un contraste complet entre les corps simples à équivalents multiples et les composés polymères.

Par conséquent, nous retrouvons ici les mêmes difficultés que nous avons rencontrées pour les corps gazeux et qui s'opposent à l'hypothèse d'un corps simple solide qui proviendrait de la condensation d'un élément dont l'équivalent serait un sous-multiple du sien.

En résumé, les corps simples se distinguent des corps composés par des caractères positifs, et aucun corps simple ne peut résulter de la condensation d'un élément connu.

« Cependant, ajoute M. Berthelot, il ne faudrait pas tirer d'une telle opposition entre les caractères physiques et mécaniques de nos corps simples et ceux de nos corps composés des conclusions exagérées. Si nos corps simples n'ont pas été décomposés jusqu'ici et s'ils ne paraissent pas devoir l'être par les forces qui sont aujourd'hui à la disposition des chimistes et dont ils ont tant de fois épuisé l'action sur les éléments actuels ; pourtant rien n'oblige à affirmer que ces mêmes corps simples soient indécomposables, suivant une autre manière que nos corps composés, par exemple, par les forces agissant dans les espaces célestes, comme le veut M. Lockyer. Rien n'empêche non plus de supposer qu'une découverte, semblable à celle du courant voltaïque, permette aux chimistes de l'avenir de franchir les barrières qui les ont arrêtés.

« Dans tous les cas, la relation que je viens d'établir définit mieux les conditions du problème, et elle conduit à penser que la décomposition de nos corps simples, si elle pouvait avoir réellement lieu, devrait être accompagnée par des phénomènes d'un tout autre ordre que ceux qui ont déterminé jusqu'ici la destruction de nos corps composés.

« L'identité fondamentale de la matière constitutive de nos éléments actuels et la possibilité de transmuter les uns dans les autres les corps réputés simples peuvent, d'ailleurs, être admises, à titre d'hypothèse plus ou moins vraisemblable, sans qu'il en résulte la nécessité d'une substance unique, réellement existante, et telle que nos corps simples actuels en représentent les états inégaux de condensation. C'est ici un point de vue nouveau, d'une haute importance, et sur lequel je prends la liberté d'appeler l'attention. En effet, rien ne

force à concevoir une décomposition finale qui tende nécessairement à ramener nos éléments actuels soit à des éléments plus simples, ajoutés les uns aux autres pour former les éléments actuels, soit aux multiples d'une même unité pondérale élémentaire, telle que l'hydrogène. Les divers états d'équilibre sous lesquels se manifeste la matière fondamentale pourraient offrir entre eux certaines relations générales, analogues à celles qui existent entre les valeurs multiples d'une même fonction. Dans cette hypothèse, un corps simple pourrait être détruit, sans être décomposé au sens ordinaire du mot. Au moment de sa destruction, il se transformerait subitement en un ou plusieurs autres corps simples, identiques ou analogues à nos éléments; mais les équivalents des nouveaux éléments pourraient n'offrir aucune relation simple avec l'équivalent de l'élément qui les aurait produits par sa métamorphose : le poids absolu demeurerait seul invariable dans la suite des transformations.

« Cette hypothèse d'une matière, formée sans doute par les condensations diverses de la substance éthérée, et dès lors identique au fond, quoique multiforme en ses apparences, caractérisée dans chacune d'elles par un mode de mouvement particulier, telle, enfin, qu'aucune de ces manifestations ne puisse être définie d'une façon absolue comme le point de départ nécessaire de toutes les autres, est peut-être la plus vraisemblable de toutes; mais il ne convient pas ne s'y arrêter plus longtemps » (1).

En 1863, dans ses *Leçons sur l'Isomérie*, M. Berthelot avait développé cette hypothèse comme il suit :

« En admettant l'unité de la matière comme démontrée, on conçoit que cette matière soit susceptible d'un certain nombre d'états d'équilibre stable en dehors desquels elle ne peut se manifester. L'ensemble de ces états stables renfermerait les corps simples actuellement connus et les corps simples que l'on pourra découvrir un jour ou même former synthétiquement, si l'on arrive jamais à découvrir leur loi génératrice. Mais on a toujours raisonné en assimilant ces états d'équilibre à nos corps composés actuels, formés par l'addition d'éléments plus simples.

« Or, on peut concevoir les choses tout autrement. Il est possible que les divers états d'équilibre, sous lesquels se manifeste la matière fondamentale, ne soient ni des systèmes composés par l'addition d'éléments divers et plus simples, ni des systèmes composés par l'addition d'éléments identiques. diversement condensés. Il ne parait pas nécessaire, en un mot, que tous ces systèmes représentent des multiples d'une même unité pondérable élémentaire. Imaginons *à priori* que de tels systèmes offrent, les uns par rapport aux autres, les mêmes relations qui existent, par exemple, entre les valeurs multiples d'une même fonction définie : la matière fondamentale représentera la fonction et les corps simples des valeurs déterminées.

« Dans cette hypothèse, plus générale que celle que l'on formule d'ordinaire sur la constitution de la matière, un corps réputé simple pourrait être détruit, mais non décomposé, suivant le sens actuel du mot. Au moment de sa destruc-

(1) Berthelot, *Essai de mécanique chimique.*

tion, le corps simple se transformerait subitement en un ou plusieurs autres corps simples, identiques ou analogues à nos éléments actuels. Mais les équivalents des nouveaux éléments pourraient n'offrir aucune relation simple avec l'équivalent du corps primitif, qui les aurait produits par sa métamorphose. Le poids absolu demeurerait seul invariable dans la suite des transmutations.

« Il y a plus : en opérant dans des conditions diverses, on pourrait voir apparaître tantôt un système, tantôt un autre système de corps simples, produits par la transformation du même élément.

« Dans cette manière de voir, les corps qui résulteraient de la métamorphose de l'un de nos éléments actuels ne devraient pas être envisagés comme des corps simples, à un titre supérieur à l'élément qui les aurait engendrés. Car eux aussi pourraient être détruits et transformés en un ou plusieurs autres corps de l'ordre de nos éléments présents. Au nombre de ces éléments de nouvelle formation, on pourrait même voir reparaître le corps primitif qui aurait donné lieu à la première métamorphose,

« Cette notion d'une matière, au fond identique, quoique multiforme dans ses apparences, et telle qu'aucune de ses manifestations ne puisse être regardée comme le point de départ nécessaire de toutes les autres, offre cet avantage d'établir une ligne de démarcation tranchée entre la constitution de nos éléments présents et celle de leurs combinaisons actuellements connues. Elle se concilie, d'ailleurs, parfaitement avec les hypothèses dynamiques que l'on peut faire aujourd'hui sur la constitution de la matière.

« Les divers corps simples, en effet, pourraient être constitués par une même matière, distinguée seulement par la nature des mouvements qui l'animent. La transmutation d'un élément ne serait autre chose que la transformation des mouvements qui répondent à l'existence de cet élément et qui lui communiquent ses propriétés, dans les mouvements correspondants à l'existence d'un autre élément. Or, d'après cette manière de voir, nous n'apercevons plus aucune relation nécessaire de multiplicité équivalente entre les nombres qui caractérisent le mouvement primitif et ceux qui caractériseraient le mouvement transformé. »

Comme conclusion, disons avec M. Grimaux que : « Le philosophe peut discuter l'unité de la matière, mais le chimiste ne possède actuellement aucun moyen de la démontrer ; il doit s'arrêter à ces éléments contre lesquels ses moyens d'analyse sont restés impuissants, jusqu'à ce qu'il ait entre les mains des méthodes nouvelles d'investigation. »

CHAPITRE II

LE PHLOGISTIQUE

La théorie célèbre du phlogistique est due à Stahl, professeur de médecine à l'Université de Halle, qui en puisa, ainsi qu'il l'avoue lui-même, les premiers principes dans les écrits de Becher, et qui l'exposa dans un ouvrage intitulé : *Experimenta, Observationes, Animadversiones chymicæ et physicæ*, paru en 1697, et principalement dans son *Traité du soufre* (1717) (1). Réduite à sa plus grande simplicité, elle consiste à considérer tous les corps combustibles comme renfermant en eux un feu fixé ou combiné ; c'est à ce principe combustible que Stahl donna le nom de *phlogiston*, mot dérivé du φλοξ, flamme. Ce principe ne devient appréciable à nos sens que lorsqu'il reprend ses propriétés ordinaires, c'est-à-dire quand il abandonne le corps avec lequel il était combiné ; il constitue alors le feu proprement dit accompagné de lumière ou de chaleur. Tous les corps combustibles sont donc formés d'un principe inflammable ou phlogistique combiné à un autre élément, variable avec la nature du corps considéré. Il en résulte que plus un corps est riche en phlogistique, plus il est facilement combustible ou inflammable, et plus il est apte à transmettre ce principe inflammable à ceux qui en sont dépourvus. La combustion n'est donc que la mise en liberté du feu combiné ou phlogistique.

Suivant Stahl, un métal quelconque est un corps composé ; il est formé par la combinaison d'une matière terreuse, variable suivant la nature du métal, avec le phlogistique, qui est le même dans tous les cas. Vient-on à chauffer le métal, le phlogistique se dégage des liens de la combinaison, s'échappe, et la *chaux*, avec laquelle il était unie, reste seule dans le vase où l'on opère. Ainsi un oxyde métallique ou *chaux* n'est qu'un métal dépouillé de son phlogistique ; en lui restituant son phlogistique, cette *chaux* repassera à l'état métallique. Pour lui rendre le phlogistique qu'elle a perdu, il suffit de la chauffer en présence d'un corps riche en phlogistique, tel que le charbon, les graisses, etc.

C'est là, comme le montrera plus tard Lavoisier, l'erreur capitale de la théorie de Stahl : un poids donné de métal se convertit en *chaux*, en perdant un de ses principes, et cependant la *chaux* obtenue pèse plus que le métal employé.

(1) Voir la note à la fin du chapitre.

Stahl savait très bien que les métaux augmentent de poids pendant la calcination : « La litharge, le minium, les cendres de plomb, dit-il, pèsent plus que le plomb qui les fournit ; et non seulement, par la réduction, on voit disparaître ce poids surnuméraire, mais encore même celui d'une portion du plomb. » Ainsi, dans la théorie du phlogistique, le plomb qui s'oxyde, c'est-à-dire qui se déphlogistique, augmente de poids. D'autre part, l'oxyde de plomb réduit par le charbon gagne du phlogistique ; et, cependant, il diminue de poids.

Ce fait, qu'un corps en perdant un de ses principes constituants augmente de poids, tandis qu'en acquérant ce même principe, un corps diminue de poids, ce fait ne paraît pas avoir frappé l'esprit de Stahl.

L'erreur de Stahl est donc évidente pour nous aujourd'hui; mais à cette époque, l'emploi de la balance était encore à peu près ignoré dans les laboratoires, et les chimistes prenaient beaucoup plus en considération les changements de forme et d'aspect des corps, que leur changement de poids.

Cette théorie erronée, cet être de raison inventé par les chimistes comme l'appelait Buffon, mais que Kant regardait comme aussi importante que la loi de Galilée sur la chute des corps, eut cependant un mérite ; c'est elle, la première, qui, embrassant la science entière, relia tous les faits alors connus de la chimie en un vaste système. Elle charma par sa simplicité, et fut universellement adoptée ; elle règna en souveraine, remise de temps en temps à la mode du jour, jusqu'au moment où Lavoisier entreprit contre elle une lutte sans merci, et la terrassa pour toujours. Il eut, dans ce combat, un allié incorruptible, la balance, qui, interrogée constamment par l'illustre savant français, lui suggéra des réponses devant lesquelles toutes les idées métaphysiques sur la calcination et la combustion devaient baisser pavillon. Quand on a dit à la gloire de Stahl, que la théorie du phlogistique a suffi pendant plus d'un siècle aux besoins de la science, il est indispensable d'ajouter, comme l'a remarqué Dumas, qu'elle a suffi tant que les chimistes n'ont tenu compte que des phénomènes sur lesquels Stahl l'avait établie. Elle s'est évanouie, dès que l'observation a fait un pas de plus.

Le plus grand service que la théorie du phlogistique ait rendu à la science, c'est d'avoir divisé en deux camps ennemis les chimistes du milieu et de la fin du XVIIIe siècle ; des expériences et des discussions entreprises pour et contre le phlogistique, finit par jaillir la lumière.

Ce fut, en 1723, que Sénac fit connaître, en France, dans ses *Nouveaux principes de chimie*, la théorie de Stahl.

Avant de clore ces préliminaires, nous ne résistons pas au plaisir de transcrire ici ce que Chevreul disait en 1851, de la théorie du phlogistique, dans le *Journal des savants* :

« Qu'est-ce que le phlogistique pour Stahl ? C'est la vraie matière du feu.

« Se trouve-t-elle à l'état de combinaison ? Elle est *latente*, ou, en d'autres « termes, insensible à nos organes ou au thermomètre.

« Se sépare-t-elle sous l'influence de l'air, du *mixte* dont elle faisait partie ? « Elle nous devient sensible en produisant le double phénomène de chaleur et « de lumière qui constitue le feu.

« Si, lors de son dégagement sous l'influence de l'air, il se sépare de l'eau, « celle-ci, prenant l'état de vapeur, projette en quelque sorte le feu dans l'es- « pace, de manière à produire une flamme.

« Stahl connaissait donc parfaitement la nécessité de l'intervention de l'air « dans la combustion, mais quel rôle jouait-il ? Un rôle purement mécanique « selon lui ; il communiquait par le choc un mouvement si rapide au phlogis- « tique, que celui-ci, devenant libre de toute entrave, se dégageait à l'état de « feu ; et ce feu durait tant que les particules du phlogistique restaient animées « d'un mouvement suffisamment rapide de rotation.

« On voit, d'après cela, que le phlogistique n'est pas le feu, lors même « qu'étant isolé, ses particules sont en repos, ou si, étant en mouvement, ce « mouvement n'atteint pas à un certain degré de vitesse ; sous ce rapport, le « phlogistique peut être comparé à l'air qui est en repos, ou dont le mouvement « vibratoire est trop faible pour déterminer en nous la sensation du son.

« Le phlogistique une fois mis en liberté, après avoir perdu le mouvement « qui le rendait lumineux, est réduit en particules d'une extrême ténuité, invi- « sibles et insensibles à nos organes, si elles ne produisent pas de la *chaleur*, en « raison d'un léger mouvement qu'elles paraissent conserver ; Stahl dit que la « chaleur est *un feu invisible et très divisé*. Si le phlogistique est très divisible, il « n'a pas d'élasticité ; il diffère donc beaucoup de l'air sous ce rapport ; c'est en « 1731 que Stahl reconnaît, de la manière la plus explicite, l'erreur qu'il avait « commise en attribuant l'élasticité au phlogistique.

« La combustion, dans l'hypothèse que nous examinons, n'est donc que la « séparation du phlogistique d'avec des principes qui constituent le plus souvent « un *mixte* ; l'union des éléments du mixte se trouve donc rompue par une « action mécanique de l'air, action qui devait correspondre. dans les idées de « Stahl, à ce qu'on appelle aujourd'hui en chimie *action de présence*.

« Stahl a parfaitement distingué un corps qui brûle en perdant son phlogis- « tique, des corps qui, comme le verre, l'argile, la pierre, deviennent incandes- « cents, lorsqu'on les expose à une flamme, à un brasier, au foyer d'une lentille « et d'un miroir ; alors il n'y avait pas de séparation de phlogistique. Mais « simplement mouvement de rotation des molécules du corps incandescent, « imprimé par le phlogistique de la flamme du brasier, ou de la lumière con- « densée qui, selon lui, n'est qu'un corps très divisé animé d'un mouvement « rapide : l'air même, ajoute-t-il, peut devenir incandescent.

« Enfin le frottement rapide du bois sur lui-même en détermine l'ignition, et « une barre de fer rougit par une percussion continue, comme Borelli l'a observé. « Stahl explique ces phénomènes par le mouvement de rotation des molécules « du bois et du fer.

« Le phlogistique est le principe de la couleur et de l'odeur des corps ; mais « Stahl ne cherche pas à démontrer la présence de ce principe dans un corps « coloré ou odorant, il la conclura de ce que le corps est coloré ou odorant.

A mesure que des faits nouveaux ou mieux observés venaient enrichir la science, surtout après la découverte des gaz, les chimistes se virent dans l'obligation de retoucher de temps en temps la théorie du phlogistique, sous peine de

voir la théorie en complet désaccord avec la pratique ; chacun d'eux apportaient, du reste, les modifications que lui suggéraient ses travaux personnels.

« Les chimistes, a pu dire Lavoisier, ont fait du phlogistique un principe « vague, qui n'est point rigoureusement défini, et qui, en conséquence, s'adapte « à toutes les explications dans lesquelles on veut le faire entrer : tantôt ce « principe est pesant et tantôt il ne l'est pas ; tantôt il est le feu libre et tantôt « il est le feu combiné avec l'élément terreux ; tantôt il perce à travers les pores « des vaisseaux, et tantôt ils sont impénétrables pour lui : il explique à la fois « la causticité et la non-causticité, la diaphanéité et l'opacité, les couleurs et « l'absence des couleurs : C'est un véritable Protée qui change de forme à cha- « que instant. »

Macquer a écrit un article célèbre sur le phlogistique, dans la seconde édition de son *Dictionnaire de chimie*. parue en 1778. Voyons donc ce qu'est le phlogistique, revue et corrigée par Macquer :

Certains corps exposés à l'action du feu, en présence de l'air, prennent feu et produisent de la flamme ; d'autres, dans les mêmes circonstances, deviennent chauds, rouges et lumineux, mais sont incapables de produire de flamme par eux-mêmes ; ces derniers ne brûlent point, et cessent d'être chauds et lumineux, quand on cesse de leur appliquer un feu extérieur. On donne le nom de *corps combustibles* aux premiers, et celui de *corps incombustibles* aux seconds.

Les corps combustibles ne doivent leur inflammabilité qu'à un principe qui n'existe pas dans les corps incombustibles Mais comme ce principe inflammable ne peut être obtenu seul et pur, c'est, de tous les principes des corps, celui qu'on connaît encore le moins exactement.

Les anciens chimistes ont confond uce principe inflammable avec des corps plus composés, qui en contiennent à la vérité une grande quantité, mais dont il n'est lui-même qu'une partie constituante. Ainsi l'huile et le soufre ne sont pas le phlogistique, mais seulement des substances dans la composition desquelles ce principe entre en grande proportion.

Il n'y a dans la nature qu'un seul principe inflammable, toujours le même, toujours exactement semblable à lui-même, dans quelque corps combustible que ce soit.

Le phlogistique doit être regardé comme le feu élémentaire combiné, et devenu un des principes des corps combustibles.

La combustion de ceux-ci occasionne toujours leur décomposition, et elle subsiste d'une manière plus ou moins sensible, jusqu'à ce que le feu. principe qui entrait dans leur composition, soit entièrement dégagé, épuisé ou dissipé. Ce qui reste ensuite du corps qui a brûlé, rentre dans la classe des corps incombustibles. Il n'est donc pas permis de douter que le feu élémentaire n'entre, comme principe constituant, dans la composition de ces corps.

Le phlogistique peut donc très bien n'être, et vraisemblablement n'est en effet autre chose, que le feu même le plus pur et le plus simple, considéré dans l'état de combinaison, et non dans celui d'agrégation.

Jusqu'à présent les chimistes n'ont jamais isolé le principe inflammable des corps. Ils ne sont arrivés qu'à le séparer de ceux-ci au moyen de la combustion,

mais alors il se remet dans l'état du feu pur et en action ; ou bien, à l'enlever à un corps par le moyen d'un autre corps, auquel il s'unit à mesure qu'il quitte le premier. Dans ce second cas, on le sépare bien d'un corps sans combustion et sans qu'il se réduise en feu actuel, mais cependant il n'est pas isolé, puisqu'il ne quitte une combinaison que pour rentrer en même temps dans une autre.

Cette difficulté d'obtenir pur le principe inflammable des corps dans un autre état que celui de feu libre et en action, est une des plus fortes raisons de croire que le phlogistique n'est autre chose que le feu pur, mais privé de son activité par l'union qu'il a contractée avec une substance quelconque.

Les chimistes, en enlevant le principe inflammable d'un composé et en le faisant passer dans une nouvelle combinaison, sans combustion et sans qu'il se dissipe, ont pu étudier les propriétés qu'il communique aux différentes substances avec lesquelles il s'unit. Ainsi :

Lorsque le phlogistique se combine à une substance non inflammable, il en résulte un nouveau composé capable de s'enflammer et, par conséquent, de produire de la chaleur et de la lumière ;

Le phlogistique, en s'unissant avec les corps naturellement solides, ne les rend pas fluides, mais il en diminue la dureté, et augmente toujours leur fusibilité.

Il en est de même de la fixité ; le composé qui résulte de l'union du phlogistique avec une substance fixe, a moins de fixité que n'en avait cette substance avant son union avec ce principe.

Il augmente la pesanteur absolue, souvent même aussi la pesanteur spécifique des corps auxquels il s'unit ; et, dans certains cas, il leur communique beaucoup d'opacité.

Les substances qui, dans leur naturel, n'ont ni odeur, ni couleur acquièrent presque toujours l'une ou l'autre de ces qualités, souvent même toutes les deux ensemble, par leur combinaison avec le phlogistique. On regarde donc le phlogistique comme le principe des odeurs et des couleurs.

Le phlogistique n'a pas la même affinité pour les différentes substances ; il ne se combine que très difficilement avec les matières fluides, légères et volatiles, telles que l'air et l'eau ; il se combine, au contraire, facilement avec les substances solides, fixes et pesantes, telles que les terres.

Le phlogistique sert souvent d'intermédiaire pour unir des corps qui ne se combineraient pas, ou qui ne se combineraient que très difficilement sans lui.

Telles sont les principales propriétés que Macquer attribue au phlogistique. Voyons maintenant comment, à l'aide de ces propriétés, il explique les principaux phénomènes chimiques.

L'acide vitriolique concentré (acide sulfurique), c'est-à-dire ne contenant que son eau principe, peut s'unir au phlogistique ; il résulte de cette union un composé inflammable, qui est le soufre. Le soufre est inflammable à cause du phlogistique qu'il contient, mais sa flamme est peu lumineuse et peu ardente, parce qu'il entre dans sa composition plus d'acide vitriolique qui est un corps incombustible, que de phlogistique.

Le soufre est décomposé par la combustion de son phlogistique, qui redevient

feu libre et qui se dissipe. L'acide vitriolique redevient aussi, par là, libre, pur, et capable de se recombiner de nouveau avec le phlogistique d'un autre corps, pour reformer du soufre.

Lorsqu'on décompose le soufre par la combustion, son acide s'empare avidement de l'humidité de l'air et peut être de l'air lui-même, à mesure qu'il devient libre ; mais comme il arrive souvent que son phlogistique ne se brûle point entièrement, surtout lorsque la combustion est lente, il en reste encore une petite portion unie à l'acide aqueux. Cette petite quantité de phlogistique ne tient que très faiblement alors à l'acide sulfureux, et s'en sépare facilement sans le secours du feu, et par la seule exposition à l'air. Mais tant qu'elle est unie à l'acide, elle suffit pour lui donner des propriétés bien différentes de celles qu'il a lorsqu'il est pur ; elle le rend infiniment plus volatil, elle lui communique une odeur si vive et si pénétrante qu'on ne peut la supporter ; enfin, elle rend cet acide, qu'on nomme acide sulfureux volatil, plus faible, c'est-à-dire qu'elle diminue considérablement l'adhérence qu'il peut contracter avec les corps quelconques.

Les charbons, provenant des matières végétales et animales, consistent dans des combinaisons singulières de la partie terreuse, et peut-être des sels fixes de ces corps organisés, avec le principe inflammable de leur huile, de leurs graisses. Toutes les propriétés du charbon indiquent que, malgré que le phlogistique y soit de très facile combustibilité, il y est cependant adhérent d'une manière très fixe, puisque les charbons peuvent soutenir le feu le plus violent, dans des vaisseaux clos, sans souffrir la moindre altération et sans perdre la moindre partie de leur principe inflammable.

Cependant ce principe n'est pas tellement adhérent à la terre des charbons, qu'il ne puisse la quitter pour se combiner avec d'autres substances, pour lesquelles il a plus d'affinité ; par exemple, avec les terres métalliques.

Ainsi lorsque l'on traite, dans des vaisseaux clos, un mélange de charbon et d'une terre métallique, sous l'influence de la chaleur, le charbon se décompose; son phlogistique s'en sépare pour se combiner avec la terre métallique.

De l'union du phlogistique avec la terre métallique, résulte un nouveau composé, qui est un métal. Par cette raison, le charbon est une des substances inflammables la plus propre à transmettre le phlogistique à d'autres substances ; aussi est-il très employé, à cet usage, dans les opérations chimiques.

On peut enlever aux métaux leur principe inflammable par le moyen général qui sert à l'enlever à tous les corps combustibles, c'est-à-dire par la combustion avec le concours de l'air ; car, sans cette condition, le phlogistique des métaux, même les plus combustibles, ne brûle pas plus que celui des charbons en vases clos.

Tous les acides minéraux, et même l'action combinée de l'air et de l'eau, sont capables d'enlever aux métaux leur principe inflammable. Cela se fait alors sans combustion proprement dite, mais par un mécanisme qui en approche beaucoup, par une espèce de combustion, ou lente, ou sans inflammation sensible.

Les métaux calcinés, réduits en *chaux* ou *terres* par l'un ou l'autre de ces moyens, sont susceptibles de se recombiner avec le phogistique, et de reprendre

toutes les propriétés métalliques aussi par plusieurs moyens, c'est-à-dire par la fusion avec des matières charbonneuses ou avec d'autres matières inflammables qui se convertissent en charbon pendant l'opération.

Les huiles contiennent également du phlogistique ; lorsqu'on les enflamme tout le phlogistique ne se dissipe pas ; il y a une partie qui se fixe et adhère d'une manière beaucoup plus intime avec la terre de l'huile, formant avec elle une matière noire très fixe, et infiniment moins combustible que l'huile, qu'on nomme *noir de fumée.* C'est une matière charbonneuse que Stahl considère comme le phlogistique presque pur.

On peut, suivant Macquer, regarder comme un phlogistique encore plus pur les vapeurs très volatiles et non enflammées qui se dégagent, en certaines occasions, de plusieurs corps combustibles, telles sont les vapeurs de charbon, les vapeurs subtiles qui s'exhalent des matières en fermentation, les mofettes que les mineurs nomment *feu grisou*, etc.

On peut aussi rapporter à cet état de phlogistique (c'est-à-dire le phlogistique presque pur) les vapeurs qui se dégagent des dissolutions métalliques par les acides vitriolique (acide sulfurique) et marin (acide chlorhydrique),ainsi que les substances aériennes que Hales a obtenues de la distillation des substances végétales et animales, enfin, peut-être aussi, la matière électrique.

Il y a, en effet, d'après Macquer, beaucoup d'analogies entre toutes ces vapeurs ; elles proviennent de corps riches en phlogistique ; elles sont inflammables elles-mêmes ; enfin, quand elles se portent sur quelque corps propre à se combiner facilement avec le phlogistique, tels sont les chaux métalliques peu déphlogistiquées, elles y adhèrent très promptement et très facilement. Il semble donc qu'on peut présumer, d'après tous ces faits, que ces sortes d'émanations ne sont que le principe inflammable presque pur, et qui n'est lié que très faiblement avec une petite quantité de quelque autre principe.

La chaleur n'est qu'un mouvement de vibration ou d'oscillation dont les parties constitutives des corps sont susceptibles quand elles sont ébranlées par le choc soit de la lumière, soit de toute autre matière en mouvement. Il s'ensuit nécessairement que la chaleur n'étant pas une matière propre, mais seulement une modification, une manière d'être dont toute espèce de matière est susceptible, la chaleur ne peut pas plus que le mouvement entrer dans aucune combinaison, ni se fixer dans aucun composé en qualité de principe ou de partie constitutive. Ainsi, le phlogistique n'est point de la chaleur ni rien qui y ait aucun rapport. Mais comme les corps combustibles produisent, dans leur combustion, tous les phénomènes du feu, le principe igné, auquel ils doivent cette propriété, ne peut donc être autre chose que la matière même de la lumière, laquelle, à mesure qu'elle se dégage des liens de la combinaison, produit non seulement les phénomènes qui lui sont propres, mais encore la chaleur et le mouvement de vibration des particules des corps, en quoi la chaleur consiste essentiellement.

Le phlogistique n'est donc autre chose que la propre substance de la lumière fixée immédiatement ou médiatement dans un grand nombre de composés, dont elle est un des principes, et privée, tant qu'elle est dans cet état de fixation, de sa mobilité et des autres propriétés qui la caractérisent quand elle est libre.

Or, pour Macquer, la lumière est une substance matérielle susceptible d'être décomposée et recomposée, dont on connaît le mouvement, la refrangibilité, la reflexibilité, etc.; il n'y a donc pas de difficulté à concevoir qu'elle se combine avec toute autre espèce de matière. Lorsqu'elle est combinée, lorsqu'elle fait partie constitutive d'un corps, on la désigne par le mot *phlogistique*, pour la distinguer de la lumière, qui, libre de toute entrave, jouit de toute la mobilité qui la caractérise dans son état de liberté.

Aujourd'hui on sait, c'est toujours Macquer qui parle, que la chaux de mercure nommé précipité *per se*, et même toutes les vraies chaux de mercure, peuvent se revivifier en mercure coulant, sans aucune addition d'un autre corps, lorsqu'on leur applique un degré de chaleur convenable. Comme cette réduction, de même que celles de toutes les autres chaux métalliques, ne peut se faire qu'autant que ces terres reprennent la même quantité de phlogistique qu'elles avaient perdue en passant à l'état de chaux, il s'ensuit que les chaux de mercure ne se réduisent à l'état métallique dans les expériences dont il s'agit, que parce que la matière de la lumière, qui peut passer à travers les vaisseaux, surtout lorsqu'ils sont rouges, se recombine en quantité suffisante et assez intimement avec la chaux de mercure, pour redevenir son phlogistique et la rétablir ainsi dans son état métallique.

On sait que les plantes, même dans les meilleurs terrains, au grand air et jouissant de la chaleur la plus favorable à leur accroissement, languissent cependant et s'étiolent, lorsqu'elles n'ont pas le contact immédiat de la lumière du soleil ou, du moins, du grand jour. Ainsi, le cœur de certaines plantes, telles que les choux, les laitues, dont les feuilles du milieu sont garanties de la lumière et du jour par les feuilles extérieures, reste blanc et aqueux, tandis que l'extérieur de ces mêmes plantes est très coloré, très vert et beaucoup moins aqueux. N'est-ce pas là une preuve évidente de la fixation par les plantes de la propre substance de la lumière?

En outre, non seulement la lumière est le principe matériel de toutes couleurs, mais encore, par sa fixation, c'est-à-dire en devenant le phlogistique des corps, elle produit chaque espèce de couleur, suivant la manière dont elle s'est combinée.

Telle est en résumé l'idée que les chimistes se faisaient, à quelques variantes près, du phlogistique, en l'année 1778.

Ecoutons maintenant comment Watson, professeur de chimie à Cambridge, prouvait, dans le premier volume de ses *Essais sur la chimie*, publiés en 1781, l'existence du phlogistique :

« Malgré tout ce qui a pu être dit sur ce sujet, je suis certain que le lecteur se demandera encore : Qu'est-ce que le phlogistique? Vous ne devez certes pas vous attendre à ce que la chimie moderne puisse vous présenter la moindre parcelle de phlogistique séparée d'un corps inflammable; vous pourriez tout aussi bien demander à voir extraire du magnétisme, de la pesanteur, de l'électricité des corps magnétiques, pesants ou électrisés. Ce sont des agents naturels qui ne tombent sous nos sens que par les effets qu'ils produisent; il en est de même du phlogistique. Toutefois, les expériences suivantes peuvent contribuer à rendre ce sujet un peu plus clair.

« Si vous jetez dans le feu un morceau de soufre, il brûlera sans laisser aucun résidu d'aucune espèce. Pendant la combustion du soufre, il se dégage une vapeur abondante, affectant d'une manière très vive les organes de la vue et de l'odorat. On a pu recueillir cette vapeur, qui est un acide très énergique. Cet acide, ainsi obtenu par la combustion du soufre, est incapable de brûler par lui-même ou d'enflammer un autre corps, bien que cette double faculté appartienne au soufre dont il provient. Il y a donc une remarquable différence entre cet acide produit par le soufre et le soufre lui-même, et cet acide ne peut, par cela même, être le seul principe constituant du soufre ; il est évident que *quelque autre chose* entre dans la composition de ce dernier corps et le rend capable de brûler. Ce quelque chose, qui donne aux corps cette remarquable propriété de pouvoir brûler, peut être appelé le principe du feu, le principe inflammable, le *phlogistique*. Ce principe inflammable, ce phlogistique, n'est pas différent chez les animaux, différent chez les végétaux, différent chez les minéraux ; il est absolument le même dans tous les corps. Cette identité du phlogistique peut être prouvée par un grand nombre d'expériences décisives. J'en choisirai quelques-unes qui confirment en même temps ce qui a été dit touchant les parties constituantes du soufre.

« L'analyse ou la décomposition du soufre effectuée par sa combustion nous montre que le soufre est constitué par un *acide* qu'on peut recueillir et un *principe inflammable* qui est dispersé par la combustion. Si le lecteur a acquis une certaine habitude des vérités chimiques, il désirera voir cette analyse confirmée par une synthèse, autrement dit il désirera voir reproduire le soufre par la combinaison de son acide avec un principe inflammable. Il arrive rarement que les chimistes puissent reproduire les corps primitifs, bien qu'ils mettent en présence tous les éléments dans lesquels ils les ont décomposés; dans le cas actuel, cependant, cette reconstitution peut se faire complètement devant nous.

« Comme le principe inflammable ne peut être obtenu séparé sous une forme palpable de tout autre corps, la seule méthode que nous puissions employer consiste à mettre l'acide du soufre en présence d'un corps contenant du phlogistique. Parmi ces corps se trouve le charbon; or, en distillant l'acide du soufre mélangé avec du charbon en poudre, on peut reproduire du soufre jaune qu'il est impossible de distinguer du soufre ordinaire. Ce soufre est formé par l'union de l'acide avec le phlogistique du charbon, et le charbon, par ce moyen, peut être entièrement privé de son phlogistique et transformé en cendres, absolument comme s'il avait été brûlé.

« Pour rendre encore plus clair le terme *phlogistique*, j'ajouterai ici quelques mots au sujet de la nécessité de l'union de ce principe avec les terres métalliques pour constituer un métal. On sait que le plomb, fondu dans un foyer énergique, disparaît en brûlant comme du bois pourri. Toutes les propriétés de ce métal disparaissent ; il est réduit en cendres. Si vous exposez les cendres de plomb à une chaleur intense, elles fondent ; mais la substance fondue n'est plus un métal, c'est un verre jaune ou orangé. Si vous pilez ce verre et que vous le soumettiez, lui ou les cendres de plomb, en présence d'une certaine quantité de poussière de charbon, à une chaleur capable de les fondre, vous obtenez, non

plus un *verre*, mais un *métal* identique avec le plomb par sa pesanteur, sa couleur, sa consistance et toutes ses autres propriétés. Ainsi, les cendres de plomb fondues *avec* du charbon donnent un métal. Le charbon communique donc aux cendres de plomb *quelque chose* qui les transforme de verre en métal. Le charbon est composé de cendres et de phlogistique ; les cendres du charbon unies à celles du plomb ne peuvent produire un métal : il faut donc admettre que c'est l'autre élément du charbon, le phlogistique, qui est cédé aux cendres de plomb et leur restitue, en s'unissant à elles, la forme métallique. Les cendres du plomb ne peuvent être ramenées à la forme métallique sans avoir été mélangées à *quelque* matière contenant du phlogistique, et elles peuvent être ramenées à cet état en s'unissant à *toute* matière contenant du phlogistique, que ces matières appartiennent au règne animal, au règne végétal ou au règne minéral. Nous pouvons conclure de là que le phlogistiqne est une partie nécessaire du métal, mais qu'il possède une identité propre, de quelque substance qu'il provienne. Et cette assertion devient encore plus générale si l'on se souvient que les cendres des métaux peuvent être à la fois ramenées à l'état métallique et par les rayons solaires et par l'étincelle électrique. »

Nous avons reproduit ce passage intéressant du Dr Watson, parce qu'il est presque une traduction de ce que dit Stahl dans son *Zymotechnica fundamentalis, simulque experimentum novum sulphur verum arte producendi.*

L'augmentation de poids des métaux par la calcination était connue des chimistes depuis longtemps déjà, mais cette augmentation était expliquée de différentes manières.

En 1645, Jean Rey, médecin périgourdin, publia ses *Essays sur la recherche de la cause pour laquelle l'estain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine,* dans lesquels il essaye de donner une explication rationnelle de ce fait :

L'air est pesant, dit-il, quoique les physiciens pensent le contraire : « Balançans l'air dans l'air mesme, et ne lui trouvant point de pesanteur, ils ont creu qu'il n'en avait point. Mais qu'ils balancent l'eau (qu'ils croyent pesante) dans l'eau mesme, ils ne luy en trouveront non plus : estant très-véritable que nul élément pèse en soi-même. Tout ce qui pese dans l'air, tout ce qui pese dans l'eau, doibt soubs esgal volume contenir plus de poids (pour le plus de matière) que ou l'air ou l'eau, dans lesquels le balancement se pratique.

« Remplissez d'air à grande force un ballon avec un soufflet, vous trouverez plus de poids à ce ballon plein qu'à lui-mesme étant vide. »

Voici encore une preuve de la pesanteur de l'air donnée par J. Rey :

« Or, puisqu'on demeure d'accord que tout ce qui s'avale en bas sans aucune constrainte a de la pesanteur, d'où un tel mouvement procède ; qui sera celuy qui pourra desnier cette qualité à l'air, voyant qu'on n'aura pas plus tôt arraché un pal de la terre, qu'il n'aye couru au trou, pour servir de remplage ? Et qu'on ne sçaurait creuser un puits si profond, qu'il ne s'y porte incontinent, sans effort extérieur et violence aucune ? »

L'air étant pesant, il peut céder à l'étain ou au plomb des molécules pesantes, qui, par leur addition, augmentent le poids primitif de ces métaux.

« Responce formelle à la demande, pourquoy l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine.

« A cette demande doncques, appuyé sur les fondements ja posez, je responds et soustiens glorieusement que ce surcroit de poids vient de l'air, qui dans le vase a esté espessi, appesanti, et rendu aucunement adhésif par la véhémente et longuement continue chaleur du fourneau ; lequel air se mesle avec la chaux et s'attache à ses plus menues parties. »

J. Rey sait très bien que, passé un certain terme, le métal calciné conserve un poids constant. « L'air espaissi s'attache à la chaux métallique et va adhérant peu à peu jusqu'aux plus minces de ses parties ; ainsi son poids augmente du commencement jusqu'à la fin. Mais quand tout en est affublé, elle n'en sçaurait prendre davantage. Ne continuez plus vostre calcination soubs cet espoir ; vous perdriez votre peine. »

On ne pouvait, à cette époque, faire une meilleure réponse que celle de Jean Rey ; son explication est bien supérieure à celles de la plupart de ses successeurs.

Lémery croyait que cette augmentation de poids était due aux corpuscules ignés qui s'unissaient au métal pendant la calcination. Un autre chimiste, contemporain de Lémery, pensait qu'elle provenait des acides du bois, du charbon et des autres combustibles qui se combinaient avec le métal pendant la calcination.

Hales revint à des idées plus saines ; sans rejeter absolument les particules ignées, il avança que l'air contribuait à cette augmentation de poids, et que c'était en partie à lui qu'on devait attribuer celle qu'éprouvaient les chaux métalliques.

D'après un chimiste allemand, Meyer, le feu contient une substance particulière très proche de la matière du feu et de la lumière, à laquelle il donna le nom d'*acidum pingue ;* si un métal augmente lorsqu'on le calcine, c'est qu'il s'unit à l'*acidum pingue.*

Venel et Guyton-Morveau, voulant concilier l'augmentation du poids des métaux par la calcination avec la théorie de Stahl, attribuèrent au phlogistique un *poids négatif.* « Le phlogistique ne pèse pas vers le centre de la terre, disait Venel dans son cours de chimie à Montpellier, il tend à s'élever ; de là l'augmentation de poids dans les chaux métalliques ; de là la diminution de ce même poids dans leurs réductions. » Morveau prétend que la présence ou l'absence du phlogistique est la véritable cause de la diminution ou de l'augmentation de pesanteur des corps susceptibles de se combiner avec lui, car le phlogistique est plus léger que l'air.

Pour que le raisonnement de Morveau fût juste, il aurait fallu que le phlogistique, en entrant en combinaison avec une chaux métallique, ne diminuât pas de volume ; par conséquent le métal, résultant de la combinaison du phlogistique avec cette chaux, eut dû occuper un volume beaucoup plus considérable que celui de la chaux. Or, c'est le contraire qui est vrai ; l'oxyde de plomb, par exemple, perd à la fois en poids et en volume quand il se réduit.

Cette explication aurait été soutenable, comme le dit Lavoisier, si l'augmen-

tation de poids acquise par les oxydes métalliques n'eût été qu'une quantité égale à celle de l'air déplacé, ou, ce qui revient au même, si elle eût disparu lorsqu'on les pesait dans le vide.

Quant à l'opinion de Venel, ainsi que le remarque Lavoisier, elle est en opposition avec tous les faits avoués et reconnus par les disciples de Stahl.

La question en était là, lorsque Bayen fit connaître dans le *Journal de Physique*, en 1774 et 1775, ses ***Essais d'expériences chimiques, faites sur différents précipités de mercure dans la vue de découvrir leur nature.***

Il montra que les *chaux* de mercure peuvent être réduites sans addition de charbon, ce qui attaquait directement la théorie de Stahl. Il recueillit l'air dégagé de ces chaux pendant leur réduction, et les pesa; il fit voir qu'en se calcinant les métaux enlevaient de l'*air* à l'atmosphère ou aux acides, et que, par conséquent, ce n'était pas par la perte d'un principe, comme le croyait Sthal, mais bien par l'acquisition d'un véritable principe aérien qu'avait lieu la calcination. Il entrevit, en outre, que le même principe de l'air qui calcinait les métaux, était contenu dans les acides, et surtout dans ceux du nitre et du soufre.

« Pour rendre raison, dit Bayen dans ses conclusions, du changement que la calcination a fait subir au vif-argent, dirons-nous avec quelques disciples de Stahl, que le feu a fait perdre au métal un de ses principes constituants, le phlogistique, et qu'il doit à cette perte son état de chaux? Non, sans doute, ce serait dire une chose que l'expérience désavoue ; n'est-il pas, en effet, démontré que, loin d'avoir perdu un de ses principes, le mercure en a acquis un nouveau; qu'il s'est combiné avec un autre corps, et que de cette combinaison seule résulte la métamorphose sous laquelle nous le voyons après la calcination dont je parle; et d'ailleurs, comment concilier l'augmentation de pesanteur avec la perte d'un des principes constituants ? Difficulté que depuis longtemps les disciples de de Stahl se sont faite à eux-mêmes, sans avoir jamais pu la résoudre ?

« Croire avec les chimistes du siècle dernier et du commencement du nôtre, qu'on doit rapporter la cause du phénomène que nous examinons, aux corpuscules ignés qu'ils regardaient comme doués de la propriété de passer à travers les pores du verre, et de se fixer dans les métaux ; c'est à la vérité adopter une opinion spécieuse, qui a été celle du célèbre Boyle, et que de nos jours l'auteur du meilleur traité qui ait été fait sur la chaux, a renouvelé sous une autre dénonomination, mais aussi, sous un point de vue qui donne le plus grand jour à la question dont il s'agit ; cependant, si d'un côté on considère qu'il est impossible de calciner les métaux dans des vaisseaux exactement fermés, ou du moins qu'on éprouve les plus grandes difficultés pour obtenir quelques grains de chaux, en exposant vingt-quatre heures, à l'action du feu, un demi-gros d'étain dans ces mêmes vaisseaux ; si, d'un autre côté, on met en opposition la faculté avec laquelle on réduit entièrement les substances métalliques en chaux parfaite, lorsqu'on les traite dans les vaisseaux ouverts ; et si d'ailleurs on fait attention à une expérience journalière qui nous apprend que certains métaux exposés à l'air s'y calcinent, sans éprouver d'autre degré de chaleur que celui qu'a naturellement l'atmosphère, on sera forcé de convenir qu'on ne peut attribuer la calcination métallique ni au *fluide igné* de Boyle, ni à l'*acidum pingue* de Meyer,

dans ce sens que les fluides émanés du feu des charbons ont traversé les vaisseaux et se sont fixés dans le métal ; on sera même porté à croire que le feu de nos fourneaux pourrait bien n'être qu'une cause instrumentale, dont l'effet est de disposer le métal et le fluide élastique à la combinaison, ainsi qu'on le remarque dans une infinité d'autres opérations de ce genre. Dans les fourneaux d'affinage on voit de gros soufflets, dont le vent dirigé sur la surface des métaux fondus, opère avec une vitesse incroyable la calcination du plomb.

« Le feu de nos fourneaux ne pouvant convertir les métaux en chaux sans le concours de l'air, et celui-ci au contraire pouvant le faire sans le concours de ce feu, il parait qu'il n'y a plus à douter que c'est dans l'atmosphère que nous devons chercher avec le médecin Jean Rey, la cause de l'augmentation du poids qu'a éprouvé le mercure, et qu'éprouvent les autres métaux en se calcinant. »

Mais est-ce l'air en entier qui se combine aux métaux pendant leur calcination, comme le croyait Jean Rey, ou bien une partie seulement de cet air ?

« Des expériences sans nombre, répond Bayen, démontrent que le corps qui s'unit aux métaux pendant la calcination, est un fluide élastique, et quelques-unes prouvent déjà que ce fluide est fourni par l'atmosphère ; celles surtout que Lavoisier vient de publier, sont bien propres à dissiper les doutes qu'il est naturel d'avoir sur un fait aussi intéressant, qui n'avait pas, à la vérité, échappé aux spéculations chimiques de Jean Rey, mais qui s'était dérobé jusqu'à ces derniers temps aux recherches de la chimie expérimentale. »

« De toutes les substances ou connues ou soupçonnées dans l'atmosphère, quelle est celle qui calcine les métaux ? Est-ce le fluide élastique pur et simple, ou serait-ce le même fluide déjà combiné de manière à former un mixte du genre des acides ? Ou bien serait-ce enfin un de ces autres fluides entrevus dans l'air qui nous environne ?

« Pour répondre à cette question, il nous manque encore bien des faits, il nous reste encore bien des expériences à tenter. »

Lavoisier avait déjà publié, en 1774, dans les mémoires de l'Académie des sciences, un mémoire sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés. C'est aux expériences décrites dans ce mémoire que fait allusion Bayen, dans ses conclusions rapportées ci-dessus. Dans ce mémoire, Lavoisier montra, au moyen d'expériences bien faites, que si ce métal augmente de poids pendant sa calcination, c'est qu'une *portion* de l'air est susceptible de se combiner avec lui pour former une chaux, tandis qu'une autre portion se refuse constamment à cette combinaison. Il en conclut que l'air ne doit pas être un élément, qu'il doit être composé de substances différentes.

Bayen et Lavoisier eurent donc l'honneur de diriger, à peu près à la même époque, les premières attaques contre la théorie du phlogistique.

On peut voir dans l'*Analyse du mémoire* de Lavoisier (Histoire de l'Académie des Sciences, 1774) quel respect on avait encore à cette époque pour la théorie de Stahl, et quelle circonspection on portait alors à accepter des conclusions contraires à cette théorie.

« M. Lavoisier, y lit-on, a donc voulu mettre cette vérité hors de doute (augmentation du poids des métaux pendant la calcination en vase clos et diminution

correspondante du poids de l'air enfermé dans le vase) ; il a calciné de l'étain dans des cornues fermées hermétiquement, après avoir pesé avec exactitude l'étain et la cornue ; il a vu qu'au bout d'un certain temps la calcination s'arrêtait, et qu'en continuant le feu il ne pouvait plus parvenir à calciner aucune partie d'étain ; alors il a cessé son opération, et, pesant ensuite la cornue avant de la rouvrir, il a trouvé que le poids total n'avait pas changé ; ouvrant enfin sa cornue, il a pesé l'étain, qu'il a trouvé augmenté de quelques grains, la cornue, pesée à part, avait le même poids qu'avant l'opération : l'augmentation réelle du poids de l'étain s'était donc faite absolument aux dépens de l'air renfermé dans la cornue, puisque le poids total, ainsi que le poids de la cornue, n'avait pas changé. La calcination des métaux n'est donc pas seulement la séparation de leur phlogistique d'avec leur terre ; cette calcination est accompagnée d'une nouvelle combinaison de leur terre avec l'air ; l'air, regardé longtemps dans cette opération comme un agent nécessaire, mais purement mécanique, y devient nécessaire comme agent chimique ; il est l'intermède qui, en se combinant avec la terre métallique, en dégage le phlogistique : telle est, du moins, l'explication de ce phénomène, si on veut suivre la théorie de Stahl, car cette théorie, longtemps regardée comme certaine, est attaquée maintenant ; mais Stahl l'avait fondée sur un si grand nombre de faits, et de faits si bien analysés, qu'il faut craindre de trop se presser de l'abandonner. »

Et Lavoisier lui-même, du moins à cette époque, n'osait s'attaquer à cette fameuse théorie qu'avec la plus grande circonspection ; il s'excusait presque de se voir dans l'obligation d'avoir une opinion contraire à celle de Stahl ; et il dira encore, en 1777, dans son mémoire *sur la combustion en général* : « Je hasarde de proposer aujourd'hui à l'Académie une théorie nouvelle de la combustion ; ou plutôt pour parler avec la réserve dont je me suis imposé la loi, une hypothèse, à l'aide de laquelle on explique d'une manière très satisfaisante tous les phénomènes de la combustion, de la calcination, et même, en partie, ceux qui accompagnent la respiration des animaux. J'ai déjà jeté les premiers fondements de cette hypothèse dans le tome Ier de mes opuscules physiques et chimiques ; mais, j'avoue que peu confiant dans mes propres lumières, je n'osai pas alors mettre en avant une opinion qui pouvait paraître singulière, et qui était directement contraire à la théorie de Stahl, et à celles de plusieurs hommes célèbres qui l'ont suivi. »

« Quoiqu'une partie des raisons qui m'ont arrêté subsistent peut-être encore aujourd'hui, cependant les faits qui se sont multipliés depuis cette époque, et qui me paraissent favorables à mes idées, m'ont affermi dans mon opinion ; sans être peut-être plus fort, je suis devenu plus confiant, et je crois avoir assez de preuves, ou au moins de probabilités, pour que ceux mêmes qui ne seraient pas de mon avis ne puissent me blâmer d'avoir écrit. »

Mais laissons à Lavoisier le temps d'accumuler des faits, des preuves certaines contre le phlogistique ; il l'attaquera ensuite avec vigueur et le renversera d'un seul coup.

Berthollet publia, en 1776, une brochure intitulée *Observations sur l'air*, dans laquelle il chercha à concilier les connaissances nouvellement acquises avec la

théorie de Stahl. Il dit, dans la deuxième partie de cette dissertation, que l'air nitreux (bioxyde d'azote) n'est que de l'acide nitreux (acide azotique) privé d'air et avide de le reprendre ; que l'air de l'acide nitreux s'unit aux métaux pendant leur dissolution dans cet acide, qui, chargé de phlogistique des métaux, s'échappe en vapeurs nitreuse. Il croit que l'*air déphlogistiqué* (oxygène) fait partie de l'acide nitreux et de la plupart des chaux métalliques; il en induit que celles-ci sont privées de phlogistique; il ne croit pas qu'on puisse réduire les chaux métalliques sans leur ajouter du phlogistique, qui, d'après lui, doit être regardé comme la source de la combustion, de la chaleur et de la lumière. Il convient, cependant, qu'on a abusé de ce principe, et qu'il faut distinguer les chaux et les précipités de mercure, qui n'en perdent que peu et s'unissent facilement soit avec l'*air fixe*, soit avec l'air atmosphérique. Il combat ensuite Buffon qui avait défini le phlogistique « un être de raison inventé par les chimistes. »

Guyton-Morveau, alors professeur de chimie à Dijon, fit insérer dans le *Journal de Physique*, en cette même année 1776, un mémoire dont le titre : *Conciliation des principes de Stahl avec les expériences modernes de l'air fixe*, indique assez les tendances. « L'existence d'un fluide élastique, dit-il, dégagé de certains corps, ses propriétés reconnues et déterminées par les expériences de Black, Priestley, Lavoisier, etc., ont paru démentir les principes de Stalh sur quelques points essentiels ; et les contradictions apparentes ont laissé une sorte d'incertitude et de défiance, qui ne peut que nuire aux progrès de la science; j'ai pensé, en conséquence, que ce serait rendre service à la chimie, de faire voir que la découverte de l'air fixe, découverte qui nous en promet tant d'autres, n'est qu'un pas de plus dans cette carrière ; que ces nouveaux phénomènes se concilient parfaitement soit avec la doctrine de Stahl sur la composition des métaux, soit avec la théorie des affinités conséquentes à la loi de l'attraction, et qu'ainsi nous acquérons sans rien perdre de nos anciennes possessions. »

Lorsqu'on verse de l'acide marin (acide chlorhydrique) dans une dissolution nitrique d'argent, ce métal se précipite sous forme de *lune cornée* (chlorure d'argent), parce que ce sel est moins soluble que le sel formé par l'union de l'argent avec l'acide nitrique.

« Voilà exactement ce qui se passe dans toute calcination des métaux.

« Il est facile présentement de distinguer deux fluides essentiellement différents qui ont, en conséquence, un ordre d'affinité propre : l'un est le phlogistique ou la matière du feu ; l'autre est le fluide élastique, que nous nommons *air fixe ;* il n'est plus permis de les confondre aujourd'hui, comme l'ont fait les anciens chimistes qui, considérant plus l'analogie du procédé que les propriétés des résultats, assimilaient la calcination de la pierre calcaire et la calcination des métaux ; dans la première opération, c'est l'air fixe que l'on enlève à la pierre, et le feu le dégage même en vase clos, même dans la poussière de charbon ; dans la seconde, c'est l'air fixe qui s'empare de la terre métallique, qui se l'approprie, en la séparant du phlogistique ; aussi point de calcination en vaisseaux clos qu'en proportion de leur capacité ; point de calcination complète, que des surfaces en contact avec l'air libre ; et, par contre-épreuve, le métal se calcine en vaisseaux clos, s'il y a une matière capable de fournir l'air fixe. »

Guyton-Morveau admet que les acides contiennent de l'air fixe, lesquels le cèdent aux métaux pour les calciner. Guyton confond, comme on vient de le voir, le fluide élastique (acide carbonique) qui se dégage par la calcination de la pierre calcaire, avec celui (oxygène) qui se combine aux métaux pour les convertir en *chaux*, soit par la calcination à l'air, soit par dissolution dans les acides.

« En tenant compte de l'air fixe dans les dissolutions, les réductions, les cémentations, les précipitations alcalines, terreuses et métalliques, il faudra simplement admettre des affinités réciproques et simultanées, c'est-à-dire décomposition et composition ; les acides ne toucheront pas aux chaux métalliques, parce qu'ils seront comme des corps neutralisés par le même principe ; les matières grasses, les flux, les charbons ne lâcheront leur phlogistique aux terres métalliques, qu'autant qu'ils leur céderont leur air fixe ; l'alcali et la craie abandonneront ce principe à la terre du métal, en même temps qu'ils s'empareront de l'acide, et si l'on précipite une dissolution métallique par un métal, ce ne sera plus de l'air fixe qui sera donné en échange, ce sera du phlogistique, parce que c'est du phlogistique que porte le métal ; c'est ce qui arrive par la précipitation du cuivre par le fer, du mercure par le cuivre, etc. Je ne doute pas que lorsqu'on sera parvenu à distinguer deux terres métalliques, dont l'une ait plus d'affinité avec l'air fixe, l'autre plus avec le phlogistique, on ne puisse également les déterminer à cet échange par la voie sèche. »

Ainsi, suivant Guyton-Morveau, le phlogistique et l'air fixe se précipitent réciproquement ; ces deux fluides échangent mutuellement les terres métalliques avec lesquelles ils étaient combinés.

Le mémoire de Berthollet, celui de Guyton-Morveau, et la deuxième édition du *Dictionnaire de Chimie* de Macquer, qui parut en 1778, retardèrent de quelques années la chute du phlogistique, malgré le mémoire de Lavoisier *sur la combustion en général* inséré dans le Recueil de l'Académie pour l'année 1777. Dans son mémoire, l'illustre chimiste témoigne encore d'un certain respect pour la théorie de Stahl, mais cependant il l'attaque et propose une autre hypothèse qui lui paraît appuyée d'autant de probabilités, et qui lui semble se prêter avec une égale facilité à l'explication de tous les faits :

Dans toute combustion, dit Lavoisier, on observe quatre phénomènes constants :

1° Dans toute combustion, il y a dégagement de matière du feu ou de la lumière ;

2° Les corps ne peuvent brûler que dans un très petit nombre d'espèces d'airs, ou plutôt même, il ne peut y avoir de combustion que dans une seule espèce d'air, l'*air pur* ;

3° Dans toute combustion, il y a destruction ou décomposition de l'air pur : le corps brûlé augmente de poids exactement dans la proportion de la quantité d'air détruit ou décomposé ;

4° Dans toute combustion, le corps brûlé se change en un acide par l'addition de la substance qui a augmenté son poids ; ainsi, si l'on brûle du soufre, on a de l'acide vitriolique ; si l'on brûle du phosphore, on a de l'acide phosphorique ; si l'on brûle du charbon, on a de l'air fixe ou acide crayeux, etc.

La calcination des métaux est soumise exactement à ces mêmes lois ; ainsi : 1° dans toute calcination métallique il y a dégagement de matière du feu ; 2° il ne peut y avoir de véritable calcination que dans l'air pur ; 3° il y a combinaison de l'air avec le corps calciné, mais avec cette différence, qu'au lieu de former un acide avec lui il en résulte une combinaison particulière, connue sous le nom de *chaux métallique*.

« Ces différents phénomènes de la calcination des métaux et de la combustion, écrit Lavoisier, s'expliquent d'une manière très heureuse dans l'hypothèse de Stahl ; mais il faut supposer avec lui qu'il existe de la matière du feu, du phlogistique fixé dans les métaux, dans le soufre et dans tous les corps qu'il regarde comme combustibles : or, si l'on demande aux partisans de la théorie de Stahl de prouver l'existence de la matière du feu dans les corps combustibles, ils tombent nécessairement dans un cercle vicieux, et sont obligés de répondre que les corps combustibles contiennent de la matière du feu parce qu'ils brûlent, et qu'ils brûlent parce qu'ils contiennent de la matière du feu ; or il est aisé de voir qu'en dernière analyse c'est expliquer la combustion par la combustion.

« L'existence de la matière du feu, du phlogistique, dans les métaux, dans le soufre, etc., n'est donc réellement qu'une hypothèse, une supposition, qui, une fois admise, explique, il est vrai, quelques-uns des phénomènes de la calcination et de la combustion ; mais si je fais voir que ces phénomènes peuvent s'expliquer d'une manière toute aussi naturelle dans l'hypothèse opposée, c'est-à-dire sans supposer qu'il existe de matière du feu ni de phlogistique dans les matières appelées *combustibles*, le système de Stahl se trouvera ébranlé jusque dans ses fondements. »

Lavoisier, à cette époque, considérait la matière du feu ou de la lumière comme un fluide très subtil, très élastique, pouvant dissoudre un grand nombre de corps, et se combiner avec ceux-ci comme les acides avec les métaux. Tout fluide aériforme, toute espèce d'air, paraît à Lavoisier résulter de la combinaison d'un corps quelconque, solide ou fluide, avec la matière du feu ou de la lumière. Ainsi l'*air pur* est une combinaison ignée dans laquelle la matière du feu ou de la lumière entre comme dissolvant, et dans laquelle une autre substance entre comme base ; si donc, dans une dissolution quelconque, on présente à la base une substance avec laquelle elle ait plus d'affinité, elle s'y unit à l'instant, et le dissolvant qu'elle a quitté devient libre.

C'est ce qui arrive pendant la combustion : le corps qui brûle ravit sa base à l'air, et la matière du feu, qui lui servait de dissolvant, s'échappe avec flamme, chaleur et lumière. Par exemple, lorsqu'on calcine un métal dans l'*air pur*, la base de l'air, qui a moins d'affinité pour son propre dissolvant que pour le métal, s'unit à ce dernier dès qu'il est fondu, et le convertit en chaux métallique. Cette combinaison de la base de l'air avec le métal est démontrée : 1° par l'augmentation de poids qu'éprouve ce dernier pendant la calcination ; 2° par la destruction presque totale de l'air contenu sous la cloche. A mesure que la base de l'air, qui était tenue en dissolution par la matière du feu, redevient libre, elle produit, en se dégageant, de la flamme et de la lumière.

L'air pur est donc, dans la théorie de Lavoisier, le véritable corps combus-

tible ; on n'a donc plus besoin, pour expliquer les phénomènes de la combustion, de supposer qu'il existe une quantité immense de feu fixé dans tous les corps qu'on appelle *combustibles*.

« J'ai fait voir, dans le mémoire que j'ai lu à la séance publique de Pâques dernier, que l'air pur, après être entré dans les poumons, en ressortait en partie dans l'état d'air fixe ou d'acide crayeux. L'air pur, en passant par le poumon, éprouve donc une décomposition analogue à celle qui a lieu dans la combustion du charbon ; or, dans la combustion du charbon, il y a dégagement de matière du feu ; donc il doit y avoir également dégagement de matière du feu dans le poumon dans l'intervalle de l'inspiration à l'expiration, et c'est cette matière du feu sans doute qui, se distribuant avec le sang dans toute l'économie animale, y entretient une chaleur constante de 32 degrés 1/2 environ, au thermomètre de M. de Réaumur. Cette idée paraîtra peut-être hasardée au premier coup d'œil, mais, avant de la rejeter ou de la condamner, je prie de considérer qu'elle est appuyée sur deux faits constants et incontestables, savoir : sur la décomposition de l'air dans le poumon et sur le dégagement de matière du feu qui accompagne toute décomposition d'air pur, c'est-à-dire tout passage de l'air pur à l'état d'air fixe. »

« Au reste, je le répète, dit Lavoisier à la fin de son mémoire, en attaquant ici la doctrine de Stahl, je n'ai pas pour objet d'y substituer une théorie rigoureusement démontrée, mais seulement une hypothèse qui me semble plus probable, plus conforme aux lois de la nature, qui me paraît renfermer des explications moins forcées et moins de contradictions. »

Macquer écrivait à Morveau, le 15 janvier 1778 : « M. Lavoisier m'effrayait depuis longtemps par une grande découverte qu'il réservait *in petto*, et qui n'allait pas moins qu'à renverser de fond en comble toute la théorie du phlogistique ou feu combiné ; son air de confiance me faisait mourir de peur. Où en aurions-nous été avec notre vieille chimie, s'il avait fallu rebâtir un édifice tout différent ? Pour moi, je vous avoue que j'aurais abandonné la partie. Heureusement M. Lavoisier vient de mettre sa découverte au jour, dans un mémoire lu à la dernière assemblée publique ; et je vous assure que depuis ce temps j'ai un grand poids de moins sur l'estomac. Suivant M. Lavoisier, il n'y a point de matière du feu dans les corps combustibles ; elle n'est qu'une des parties constituantes de l'air : c'est l'air, et non ce que nous regardions comme un corps combustible, qui se décompose dans toute combustion ; son principe igné se dégage et produit les phénomènes de la combustion, et il ne reste plus que ce qu'il nomme la *base de l'air*, substance qu'il avoue lui être entièrement inconnue. Jugez si j'avais sujet d'avoir une si grande peur. »

Hélas ! Macquer ne se doutait pas que ce mémoire portait les premiers coups à la *vieille chimie*, et que celle-ci était destinée à disparaître sous peu, ruinée, effondrée par les attaques de celui qui lui avait fait si peur.

En 1780, Bergman publia une dissertation *sur les précipités métalliques*. Suivant lui, l'*air déphlogistiqué* (oxygène) en servant à la combustion absorbe le phlogistique qui se dégage des corps combustibles ; combiné avec lui, il forme la chaleur qui, matière très subtile, traverse les vases et se répand au-dehors. C'est

ainsi qu'il se comporte avec l'air nitreux (bioxyde d'azote), avec les chandelles, avec les métaux ; cette phlogistication ne donne pas naissance à un air nuisible, mais bien à un corps subtil, la chaleur, qui s'échappe. La respiration ne diminue pas l'air déphlogistiqué ; selon Bergman, elle fournit plutôt du phlogistique au sang, au lieu d'en absorber de lui. Ainsi l'*air inflammable* (hydrogène) peut être respiré impunément plus de trente fois de suite et cesser d'être inflammable. Bergman rejetait la dénomination d'*air déphlogistiqué*, et la remplaçait par celle d'*air salubre* ou d'*air pur* ; l'air phlogistiqué (azote) lui semblait devoir être nommé *air vicié*, jusqu'à ce qu'on connût mieux la prétendue nature déphlogistiquée du premier, et phlogistiquée du second.

Bergman paraît, dans tout ceci, ignorer la plupart des expériences de Lavoisier, et ne parler que d'après celles de Schéele et de Priestley ; ce fait est encore plus frappant dans sa théorie générale des gaz.

Il pense que l'acide nitreux (acide azotique) est la source commune des quatre gaz, qu'il croit de nature inconnue ou au moins incertaine (*acide aérien* ou acide carbonique. *air nuisible* ou azote, *air pur* ou oxygène, *air inflammable* ou hydrogène). L'acide nitreux combiné à une petite quantité de phlogistique, lui semble former l'acide aérien ; un peu plus de phlogistique le convertit en *air nuisible* ; une plus grande dose le change en *air salubre*. Les végétaux, exposés à la lumière. produisent de l'*air salubre* en décomposant cette lumière, qui est constituée par la combinaison du phlogistique avec l'air salubre ; ils absorbent le premier principe et rejettent le second.

Bergman avoue, dans ces singulières hypothèses, qu'il ignore quelle place il doit assigner au gaz nitreux (bioxyde d'azote), et pourquoi l'*air vital*, qu'il regarde comme de l'acide nitreux surchargé de phlogistique, peut encore en enlever à ce gaz. Il est fort embarrassé sur l'origine et la nature de l'air inflammable (hydrogène), qui lui paraît cependant contenir encore plus de phlogistique que l'*air vital*.

L'acide du nitre (acide nitrique) est donc, pour Bergman, la matière première de l'acide aérien, de l'air vicié. de l'air salubre et de l'air inflammable.

Schéele, dans son *Traité de l'air et du feu*, publié pour la première fois en allemand en 1777 et traduit en français en 1781, pense que dans toute combustion ou opération analogue, le phlogistique dégagé des corps combustibles se combine à l'air ; que le résultat de cette combinaison est la chaleur elle-même, laquelle passe à travers les vaisseaux pour s'échapper au-dehors.

Ecoutons la réponse de Lavoisier :

« J'ai fait voir, dit-il, dans mes opuscules, que le phosphore en brûlant augmentait de plus de moitié de son poids, et que cette augmentation était due à la fixation de l'air qui se combinait avec lui, et le convertissait en acide phosphorique ; les expériences rapportées dans le volume de l'Académie de 1774 sont encore plus décisives ; j'ai introduit une quantité déterminée d'étain dans de grandes cornues de verre, je les ai scellées hermétiquement, je les ai pesées, je les ai ensuite exposées à un feu suffisant pour entretenir l'étain en fusion et pour le calciner ; ayant repesé les cornues après la calcination et avant de les ouvrir, je me suis assuré qu'elles n'avaient éprouvé ni augmentation ni diminution de

poids. Or si, comme le prétend M. Schéele, l'air et le phlogistique s'étaient combinés ensemble pendant la calcination, si la chaleur qui en avait résulté s'était échappée à travers les pores des vaisseaux, le poids total aurait dû être diminué ; et, de ce qu'il ne l'a pas été, il en résulte évidemment que M. Schéele est parti d'une supposition fausse.

« La question n'est donc plus aujourd'hui de savoir ce que devient l'air dans les combustions, les calcinations et autres opérations analogues, il est bien clair qu'il se combine avec le résidu, et qu'on le retrouve ou dans la matière mise en expérience, ou dans le fluide aériforme qui s'est formé ; tout se réduit à savoir d'où provient la matière du feu, de la chaleur et de la flamme ; si elle est due à la décomposition du corps qui brûle ou à celle de l'air, sans lequel aucune combustion ne peut avoir lieu ; tel est l'état auquel se trouve réduite la question, d'après les découvertes modernes sur cette matière. »

Après avoir combattu la théorie émise par Schéele dans son *Traité de l'air et du feu*, Lavoisier s'empresse de rendre justice au chimiste suédois :

« Ce que je viens de rapporter de l'ouvrage de M. Schéele, dit-il en terminant son mémoire, a eu principalement pour objet de donner à l'Académie une idée de sa doctrine chimique, et de faire voir qu'elle est appuyée sur des suppositions qui ne cadrent pas avec les faits ; son ouvrage n'en aura pas moins le plus grand mérite aux yeux des physiciens et des chimistes, par la multitude d'expériences intéressantes qu'il contient, par la simplicité des appareils, par la précision des résultats qu'il a obtenus dans plusieurs circonstances. »

C'est en 1783 que parut le célèbre mémoire de Lavoisier, intitulé *Réflexions sur le phlogistique, pour servir de suite à la théorie de la combustion et de la calcination*, dans lequel il accable d'arguments irrésistibles le phlogistique agonisant.

Dès le début, Lavoisier apprécie avec impartialité les découvertes de Stahl :

« De ce que quelques corps brûlaient et s'enflammaient, Stahl en a conclu qu'il existait en eux un principe inflammable, du feu fixé.....

« Si Stahl se fût borné à cette simple observation, son système ne lui aurait pas sans doute mérité la gloire de devenir un des patriarches de la chimie, et de faire une sorte de révolution dans la science. Rien n'était plus naturel, en effet, que de dire que les corps combustibles s'enflamment parce qu'ils contiennent un principe inflammable ; mais on doit à Stahl deux découvertes importantes, indépendamment de tout système, de toute hypothèse, qui seront des vérités éternelles : premièrement, c'est que les métaux sont des corps combustibles, que la calcination est une véritable combustion, et qu'elle en présente tous les phénomènes. Ce fait constant, que Stahl paraît avoir reconnu le premier, et qui est aujourd'hui généralement avoué de tout le monde, le mettait dans la nécessité d'admettre un principe inflammable dans les métaux ; et, en effet, si la combustion est due au dégagement d'un principe inflammable qui était fixé dans les corps, de ce que les métaux sont combustibles, il s'ensuivait nécessairement que ces substances contiennent un principe inflammable.

« La seconde découverte dont on est redevable à Stahl, et qui est plus importante encore, c'est que la propriété de brûler, d'être inflammable, peut se transmettre d'un corps à un autre : si l'on mêle, par exemple, du charbon, qui est

combustible, avec de l'acide vitriolique qui ne l'est pas, l'acide vitriolique se convertit en soufre ; il acquiert la propriété de brûler, tandis que le charbon la perd. Il en est de même des substances métalliques : elles perdent par la calcination leur qualité combustible ; mais, si on les met en contact avec du charbon, et, en général, avec des corps qui aient la propriété de brûler, elles se revivifient, c'est-à-dire qu'elles reprennent, aux dépens de ces substances, la propriété d'être combustibles. »

Le phlogistique de Stahl avait été retouché de temps en temps, comme nous l'avons déjà remarqué ; de sorte que Lavoisier n'avait pas seulement à combattre le *vrai* phlogistique, mais encore « un grand nombre de doctrines particulières, dans lesquelles on n'avait conservé que le nom de phlogistique. »

Aussi les réflexions de Lavoisier s'adressent-elles particulièrement à Macquer qui, au mot phlogistique de son *Dictionnaire de chimie*, avait exposé une théorie nouvelle, dans le but de concilier les expériences connues de son temps avec la doctrine de Stahl.

« Lorsqu'on brûle du charbon très pur dans l'air vital, dit Lavoisier, la totalité du charbon disparait, et l'air vital se convertit en air fixe. Si l'opération s'est faite dans un vaisseau fermé, exactement pesé, avant et après la combustion, on n'éprouve ni augmentation, ni diminution de poids ; mais l'air de l'intérieur du vaisseau dans lequel s'est opérée la combustion, au lieu de peser 0 grain 47317 le pouce cube, pèse 0 grain 695, et l'augmentation de pesanteur absolue qu'a éprouvée cet air se trouve exactement égale au poids du charbon qui a été employé.

« Si on demande au plus grand nombre des chimistes, partisans de la théorie de Stahl, l'explication de ce qui se passe dans cette expérience, ils seront forcés de reconnaître : 1° qu'il se dégage de la matière de la chaleur et de la lumière, laquelle s'échappe à travers les vaisseaux et se dissipe : or comme le poids des vaisseaux dans lesquels on opère n'augmente ni ne diminue, ils sont obligés de convenir que la matière de la chaleur et de la lumière n'a pas de pesanteur sensible. Ils seront forcés, en second lieu, de renconnaître qu'il se forme, pendant la combustion, un acide particulier, l'air fixe ; or comme le poids de cet acide est égal au poids réuni de l'air vital et du charbon, il en résulte évidemment qu'indépendamment de tout système, il existe dans le charbon une matière pesante qui ne peut pas s'échapper à travers les vaisseaux de verre et qui, par conséquent, n'est pas la matière de la chaleur et de la lumière. On voit donc que, dans la combustion du charbon, les disciples de Stahl donnent le nom de *phlogistique* à deux matières très différentes : à la matière non pesante qui s'échappe à travers les pores des vaisseaux, et à la matière pesante qui s'unit à l'air vital pour former l'air fixe.

« Voilà donc deux substances bien distinctes que confondent les disciples de Stahl : un phlogistique non pesant et un phlogistique pesant ; l'un qui est la matière de la chaleur, l'autre qui ne l'est pas ; et c'est en empruntant les propriétés tantôt de l'une, tantôt de l'autre de ces substances, qu'ils parviennent à tout expliquer.

« Les disciples de Stahl admettent également, sans s'en apercevoir, deux

espèces de phlogistique dans les réductions métalliques : celle des chaux d'or, d'argent ou de mercure, s'opère, comme on sait, par la simple chaleur et sans addition ; on a, d'une part, le métal revivifié, de l'autre, l'air vital qui lui était combiné, et le poids réuni de l'air et du métal est égal à celui qu'avait la chaux avant la réduction. On ne peut expliquer ces sortes de réductions dans le système de Stahl qu'en disant, avec M. Macquer, que la matière de la lumière, qui se dégage des charbons ardents qui brûlent dans le fourneau, se tamise à travers les pores des vaisseaux, et se combine avec le métal ; et, puisque, dans cette expérience, le poids de l'air qu'on obtient et celui du métal ne surpassent pas le poids de la chaux métallique, il est clair que, s'il s'est combiné du phlogistique au métal, le phlogistique ne pèse pas.

« Dans la réduction, au contraire, des autres métaux, on est obligé d'ajouter une substance charbonneuse quelconque ; on obtient alors de l'air fixe et le métal réduit ; mais le produit total se trouve augmenté de tout le poids du charbon qui a été employé. Voilà donc encore ici un phlogistique matériel et pesant, et les disciples de Stahl qui sont encore obligés de donner le nom de *phlogistique* à deux corps très différents : à la matière de la lumière ou à l'élément du feu, qui ne pèse pas, et à la matière charbonneuse, qui pèse......

« On peut faire un raisonnement semblable sur la formation et la destruction de l'air nitreux. Cet air, suivant les partisans de la doctrine de Stahl, résulte de la combinaison de l'acide nitreux et du phlogistique ; mais ils ne s'aperçoivent pas qu'ils sont encore obligés d'accorder au phlogistique deux qualités incompatibles.

« Lorsqu'on combine ensemble, dans des proportions convenables, de l'air nitreux et de l'air vital, dans leur plus grand état de pureté, les deux airs se pénètrent et s'absorbent réciproquement ; ils perdent leur état aériforme et se convertissent en entier en un liquide qui est l'acide nitreux. Les partisans de l'opinion de Stahl sont obligés de convenir que, dans cette expérience, il y a dégagement de phlogistique ; mais, comme on n'obtient que de l'acide nitreux, qu'il ne reste rien dans les vaisseaux après la combinaison, ils sont forcés d'admettre que le phlogistique a passé à travers les pores des vaisseaux et s'est échappé ; le phlogistique dont il est ici question est donc le phlogistique de M. Macquer, la matière de la lumière ; mais alors, en combinant l'acide nitreux avec la matière de la lumière pure, en le faisant simplement chauffer, on devrait former de l'air nitreux, tandis qu'il faut, au contraire, que le corps qui contient le phlogistique soit immédiatement en contact avec l'acide nitreux ; on se trouve donc forcé, en soutenant cette hypothèse, d'admettre, pour la formation de l'air nitreux, un phlogistique qui ne passe pas à travers les vaisseaux ; et, pour la composition de l'acide nitreux, un phlogistique qui passe à travers les vaisseaux.

« La doctrine du phlogistique est également en contradiction avec elle-même dans le plus grand nombre des explications chimiques ; on nous enseigne que le phlogistique est le principe des couleurs, et cependant c'est en proportion que les chaux métalliques en sont privées davantage qu'elles deviennent plus colorées : la chaux de plomb est d'abord grise, à mesure quelle perd son phlogistique elle devient jaune et rouge ; la chaux de fer est d'abord jaune, elle passe

ensuite au rouge et au brun ; la chaux de mercure est rouge, celles de cuivre sont vertes et bleues, etc. Si donc le phlogistique est le principe des couleurs, ces chaux contiennent du phlogistique ; les chaux métalliques ne sont donc pas des métaux privés de phlogistique.....

« Il en est à peu près de même de la causticité : le phlogistique, dans le système de Stahl, est le principe du goût et de la causticité ; les métaux, qui sont abondamment pourvus de phlogistique, devraient donc être éminemment caustiques. et cependant la plupart sont même dépourvus de goût ; les chaux métalliques, au contraire, qui sont privées de phlogistique, devraient être dans un état terreux, insolubles dans l'eau et sans aucun goût ; et cependant, par un effet tout contraire, la calcination des métaux les rapproche de l'état salin, leur donne de la solubilité dans l'eau, les rend corrosives..... »

Lavoisier expose alors de nouveau sa doctrine sur les combustions.

Les principaux phénomènes qui accompagnent les combustions sont au nombre de quatre :

Premièrement, il n'y a de combustion réelle, de dégagement de flamme et de lumière, qu'autant que le corps combustible est environné d'air vital, et qu'il est en contact avec cet air ; non seulement la combustion n'a pas lieu dans le vide, ni dans aucune autre espèce d'air, mais elle cesse d'avoir lieu dès qu'on y plonge le corps enflammé, de la même manière que si on le plongeait dans l'eau ;

Secondement, dans toute combustion il y a absorption de l'air dans lequel se fait la combustion, et, si on opère dans de l'air vital très pur, on parvient, en prenant les précautions convenables, à l'absorber en totalité ;

Troisièmement, dans toute combustion il y a augmentation de poids du corps brûlé, et cette augmentation est exactement égale au poids de l'air qui a été absorbé ;

Quatrièmement, dans toute combustion il y a dégagement de chaleur et de lumière.

Ainsi si on brûle du phosphore dans l'air vital, le phosphore et l'air disparaissent, et on trouve à la place de l'acide phosphorique ; si on brûle du soufre, on obtient de l'acide sulfurique ; si on calcine un métal, on obtient une chaux. Donc la combustion consiste dans la combinaison du corps qui brûle avec l'air vital, et l'augmentation de poids du corps brûlé est égal au poids de l'air vital entré en combinaison.

Tel est le système que Lavoisier voulait substituer à celui de Stahl. Malgré toutes les preuves accumulées dans son mémoire, il ne parvint pas à convaincre immédiatement les chimistes de son temps ; il ne rallia à ses idées que les physiciens et les géomètres de l'Académie.

Priestley, Cavendish, Schéele, Kirvan, Macquer, Guyton-Morveau, Berthollet, etc., ne pouvaient se décider à renoncer au phlogistique. « De 1777 à 1785, dit Fourcroy, malgré ses grands efforts et ses nombreux mémoires, Lavoisier était bien véritablement seul de son opinion sur l'exclusive influence de l'air dans les opérations naturelles ; tout en admettant la base de ses expériences et la vérité de ses résultats, les chimistes, témoins de leur exactitude et de leur mérite, ne renonçaient point encore à l'existence du phlogistique, et la théorie qu'ils

suivaient dans leurs ouvrages et leurs démonstrations n'étaient toujours qu'un accord plus ou moins forcé entre celle de Stahl et l'action de l'air. »

La *vieille chimie* avait encore quelques années à vivre.

Cependant Berthollet se rallia le premier aux idées de Lavoisier ; il abjura dans la séance de l'Académie du 6 août 1785. Il fut bientôt suivi par Fourcroy, puis par Guyton-Morveau, qui, pendant un séjour qu'il fit à Paris en 1786, repartit, après avoir assisté aux expériences de Lavoisier, convaincu de l'insuffisance de la théorie du phlogistique. Ils se groupèrent autour de Lavoisier et publièrent en 1787, sous sa direction, un nouveau langage chimique approprié à la théorie nouvelle, qui, traduit dans les principales langues européennes, contribua dans une large mesure à conquérir de nouveaux adeptes. Chaptal, dans ses cours à Montpellier ; le Febvre de Gineau, au Collège de France, bannirent le phlogistique de leurs leçons, et professèrent la nouvelle doctrine.

En 1784, un chimiste anglais, ayant une grande autorité dans la science, Kirwan, publia un *Essai sur le phlogistique et la nature des acides,* qui fut traduit en français, en 1788, par Mme Lavoisier, et annoté par Lavoisier, Laplace, Monge, Berthollet, Morveau et Fourcroy.

« Quelques difficultés que le phlogistique présentât, lit-on dans la préface du traducteur, on devait s'attendre que les disciples de ces hommes, justement célèbres (Macquer, Bergman, Schéele) ne l'abandonneraient pas sans résistance : aussi ont-ils employé d'abord toutes les forces de leur esprit pour en pallier les contradictions ; ensuite, ils l'ont appuyé de toutes les expériences qui peuvent lui sembler favorables ; enfin, quelques-uns d'entre eux, en conservant le mot *phlogistique*, ont fini par lui donner une autre signification : c'est ce qui est particulièrement arrivé à M. Kirwan. Parmi les savants qui n'ont point encore adopté la nouvelle doctrine, il est certainement un de ceux qui peuvent jeter le plus d'incertitude dans l'esprit des personnes qui se décident par l'autorité. Ses connaissances sur toutes les parties de la physique, les découvertes dont il a enrichi les sciences, et jusqu'aux modifications ingénieuses qu'il a introduites dans la théorie du phlogistique ; tout contribue à donner du poids à ses opinions. Si les chimistes français qu'il a combattus détruisent ses objections, peut-être sera-t-on en droit de conclure qu'il n'y en a pas de solides à leur faire ? »

Nous ne rapporterons ici ni les attaques de Kerwan contre la nouvelle doctrine, ni leurs réfutations par les chimistes français, car il faudrait répéter, à quelques différences près, ce que nous avons déjà dit dans les pages précédentes ; cependant nous ferons exception pour les objections de Kirwan contre la composition de l'eau.

En 1785, le 4 novembre, Lavoisier avait lu à la séance publique de l'Académie des Sciences, un mémoire dans lequel il rapportait les expériences faites en commun avec Meusnier pour déterminer la composition de l'eau. Il démontrait dans ce mémoire que l'eau n'est pas un élément, mais qu'elle est le résultat de la combustion du gaz inflammable (hydrogène). Kirwan admet bien que l'eau est composée d'air déphlogistiqué (oxygène) et de gaz inflammable, mais il pense que la combinaison de ces deux gaz ne donne pas toujours naissance à de l'eau, et, que, dans quelques circonstances, il en résulte de l'air fixe ou acide carbonique ;

que dans d'autres, on obtient comme résultat de l'air phlogistiqué ou gaz azotique (azote), et quelquefois du gaz nitreux et de l'acide nitreux, suivant la température à laquelle a lieu la combinaison.

« Nous soutenons, lui répond Lavoisier, qu'en employant de l'air inflammable pur, c'est-à-dire exempt de tout mélange d'air phlogistiqué ou de gaz azotique et de charbon, et en le combinant, à quelque degré de chaleur que ce soit, avec de l'air vital ou gaz oxygène parfaitement pur, on forme constamment de l'eau, et que le poids de cet eau est rigoureusement égal au poids des deux airs.

« A l'égard de la décomposition de l'eau que nie M. Kirwan, la dernière expérience qui a été faite à Paris en présence d'une commission nombreuse de l'Académie des Sciences, ne permet pas d'en douter. Une longue absence de M. Meusnier, l'un des coopérateurs de cette expérience, a empêché qu'elle n'ait été publiée jusqu'ici ; en voici un détail abrégé.

« On prit un canon de fusil dans lequel on introduisit de gros fils de fer qu'on avait aplatis sous le marteau ; on pesa avec une exactitude scrupuleuse le canon de fusil et le fer qu'il contenait ; on l'enduisit ensuite à l'extérieur avec un lut, dont l'objet était de le garantir du contact immédiat du feu. Il fut ensuite placé dans un fourneau, et on l'inclina de manière que l'eau put y couler. On adapta à son extrémité la plus élevée un entonnoir destiné à contenir de l'eau, et qui ne la laissait échapper que goutte à goutte au moyen d'un robinet. Cet entonnoir était fermé pour éviter toute évaporation de l'eau. A l'extrémité inférieure du même canon de fusil, était luté un récipient tubulé destiné à recevoir l'eau qui aurait échappé à la décomposition.

« Enfin à la tubulure du récipient, était adapté un tube destiné à conduire le gaz hydrogène à l'appareil pneumato-chimique.

« Pour plus de précaution on fit, avant de commencer l'expérience, le vide dans tout l'appareil, afin que le gaz hydrogène ne fut pas mélangé d'air commun ; enfin, lorsque tous ces préparatifs furent achevés, on fit rougir le canon de fusil, et on y introduisit l'eau goutte à goutte. Une énorme quantité de gaz inflammable ou hydrogène se dégagea pendant le cours de l'expérience. Lorsqu'elle fut finie, on dépouilla le canon de fusil de son lut, et l'ayant pesé, il se trouva avoir acquis une augmentation de poids fort considérable ; cette augmentation de poids ajoutée au poids du gaz hydrogène obtenu, donna un total très exactement égal à celui de l'eau qui se trouva manquer. Quant aux bandes de fer qu'on avait introduites dans le canon de fusil, et à l'intérieur du canon de fusil lui-même, elles se trouvèrent converties en une couche épaisse d'oxyde de fer noir ou éthiops martial cristallisé comme la mine de fer d'Elbe. L'analyse chimique qu'on en fit, donna la preuve que le fer dans cette expérience, avait été réduit exactement dans le même état que celui qui a été brûlé dans de l'air vital ou gaz oxygène ; autrement dit c'était du fer combiné à de l'oxygène.

« Quelque démonstrative que fût cette expérience on ne s'en contenta pas : on voulut reformer de l'eau avec le même gaz inflammable ou hydrogène qu'on avait obtenu ; on le fit brûler dans un appareil disposé à cet effet avec une quantité de gaz oxygène égale à celle qui avait été retenue par le canon de fusil, et on reforma assez exactement la même quantité d'eau qui se trouva d'un peu

plus de six onces. Cette double expérience, une des plus mémorable qui ait jamais été faite par l'exactitude scrupuleuse qu'on y apporta, peût être regardée comme une *démonstration* de la possibilité de décomposer et de recomposer l'eau, et de sa résolution en deux principes, l'oxygène et l'hydrogène, si toutefois le terme de démonstration peut être employé en physique et en chimie. »

Enfin, en 1789, parut le *Traité élémentaire de chimie* de Lavoisier.

« Pour la première fois, dit M. Grimaux, maîtres et élèves, réduits jusque-là à la *Chimie de Baumé* ou au *Dictionnaire de Macquer*, avait en mains un traité où la science était exposée, sans l'intervention du phlogistique, dans un langage nouveau et clair. Le succès en fut énorme, on s'empressa de le traduire à l'étranger; les modestes professeurs qui y trouvaient un procédé simple et facile d'exposition l'adoptèrent avec enthousiasme. De tous les côtés, les félicitations arrivèrent à l'illustre maître qui pouvait enfin jouir de son triomple.

« Le *Traité élémentaire de chimie* marque la séparation définitive entre la chimie de Stahl et la chimie actuelle. Ecrit moins de vingt ans après le livre de Baumé, il en diffère tellement par les idées et le langage chimique qu'il semble qu'un siècle se soit écoulé entre les deux ; à peine aujourd'hui pouvons-nous lire le premier, il nous est étranger par ses théories surannées, la forme de son raisonnement, sa nomenclature, sa classification, tandis que le traité de Lavoisier nous semble écrit d'hier ; il est notre contemporain....

« A partir de 1789, aucun livre d'enseignement ne sera plus désormais écrit avec la doctrine du phlogistique ; les premiers qui paraîtront, ceux de Chaptal et de Fourcroy, seront des livres modernes » (*Lavoisier*, par Grimaux).

La réfutation de l'ouvrage de Kirwan par les chimistes français fut tellement complète qu'elle convertit son auteur à la chimie nouvelle.

En effet, en 1791, Kirwan écrivit à Berthollet :

« Enfin, je mets bas les armes, et j'abandonne le phlogistique. Je vois clairement qu'il n'y a aucune expérience avérée qui atteste la production de l'air fixe par l'air inflammable pur ; et cela étant, il m'est impossible de soutenir le système du phlogistique dans les métaux, le soufre, etc.

« Sans des expériences décisives nous ne pouvons soutenir un système contre des faits avoués. Je donnerai moi-même une réfutation de mon essai sur le phlogistique ».

L'une des erreurs de Kirwan, en effet, avait été de croire que l'oxygène en s'unissant au soufre, pour former l'acide sulfurique, rencontrait d'abord le phlogistique ou hydrogène qui le convertissait en acide carbonique, lequel se combinait ensuite au soufre pour donner naissance à l'acide sulfurique.

Peu à peu, la nouvelle doctrine se propagea et fit de nouveaux adeptes.

Vers la même époque (1791), Black écrivait à Lavoisier : « Vous avez été instruit que je cherchais à faire comprendre dans mes cours à mes élèves les principes et les explications du nouveau système que vous avez si heureusement inventé, et que je commence à leur recommander, comme plus simple, plus uni, mieux soutenu par les faits que l'ancien système.

« Et comment aurais-je pu faire autrement? Les expériences nombreuses que vous avez faites en grand, et que vous avez si bien imaginées, ont été suivies

avec un tel soin et une attention si scrupuleuse pour toutes les circonstances, que rien ne peut être plus satisfaisant que les preuves auxquelles vous êtes parvenu. Le système que vous avez fondé sur les faits est si intimement lié avec eux, si simple et si intelligible, qu'il doit être approuvé de jour en jour davantage ; et il sera adopté par un grand nombre des chimistes qui ont été longtemps habitués à l'ancien système.

« Il ne faut pas s'attendre à les convaincre tous ; vous savez très bien que l'habitude rend esclave l'esprit de la plupart des hommes, et leur fait croire et révérer les plus grandes absurdités. Je dois vous avouer que j'en ai moi-même éprouvé les effets, ayant été habitué 30 ans à croire et à enseigner la doctrine du phlogistique, comme on l'entendait avant la découverte de votre système. J'ai longtemps éprouvé un grand éloignement pour le nouveau système qui présentait comme une absurdité ce que j'avais regardé comme une saine doctrine ; cependant cet éloignement, qui ne provenait que du pouvoir de l'habitude seul, a diminué graduellement, vaincu par la clarté de vos démonstrations et la solidité de votre plan. Quoi qu'il y ait toujours quelques faits particuliers dont l'explication parait difficile, je suis convaincu que votre doctrine est infiniment mieux fondée que la mienne, et sous ce rapport elles ne peuvent souffrir de comparaison. Mais si le pouvoir de l'habitude empêche quelques-uns des anciens chimistes d'approuver vos idées, les jeunes ne seront pas influencés par le même pouvoir. ils se rangeront universellement de votre côté. Nous en avons l'expérience dans cette université, où les étudiants jouissent de la plus parfaite liberté dans le choix de leurs opinions scientifiques ; ils embrassent en général votre système. »

La victoire était à peu près complète ; la nouvelle chimie l'emportait donc sur l'ancienne. Aussi Lavoisier peut-il constater avec joie qu'il est enfin sorti victorieux de cette lutte de 15 années contre les partisans du phlogistique.

« Vous voir adopter, écrit-il à Chaptal, le principe que j'ai annoncé le premier est pour moi une véritable jouissance. Votre conquête, celle de M. Morveau et d'un petit nombre de chimistes épars en Europe est tout ce que j'ambitionnais, et le succès passe mes espérances, car je reçois de toutes parts des lettres qui m'annoncent de nouveaux prosélytes, et je ne vois plus que les personnes âgées qui n'ont plus le courage de recommencer de nouvelles études ou qui ne peuvent plier leur imagination à un nouvel ordre de choses, qui tiennent encore à la doctrine du phlogistique. Toute la jeunesse adopte la nouvelle théorie, et j'en conclus que la révolution est faite en chimie. »

Seuls, Priestley, Baumé et Sage ne voulurent pas se rendre. Relégué au fond d'une province de l'Amérique du Nord, Priestley éleva une dernière fois la voix en faveur du phlogistique ; il adressa de Northumberland, aux chimistes français les plus illustres, une lettre datée du 18 juin 1796, pour les prier de vouloir bien répondre à ses objections contre la théorie de Lavoisier. « Ne me traitez pas à la façon de Robespierre, leur disait-il, supportez patiemment une petite Vendée chimique ! Répondez-moi, persuadez-moi et n'abusez pas de votre pouvoir. »

Adet, envoyé du peuple français aux Etats-Unis, reçut la brochure de Priestley,

et se chargea de défendre, dans sa réponse au chimiste anglais, la doctrine de Lavoisier.

Mais ce qui valait mieux que la défense posthume du phlogistique, Priestley se souvint qu'il était citoyen français, et exprima de nobles sentiments envers sa patrie d'adoption.

« Quoique nos opinions soient partagées sur ce point, dit-il en terminant, nos désirs se confondent en un seul, celui de voir régner la vérité et la paix, dont la philosophie et l'humanité ont un égal besoin. Je souhaite sincèrement, d'après cela, tout succès aux armes de la France, qui m'a fait l'honneur de m'adopter quand j'étais persécuté et proscrit de mon pays natal ; c'est donc avec la plus grande satisfaction que je me souscris votre concitoyen. »

Priestley, Baumé et Sage moururent dans l'impénitence finale ; seuls, au monde peut-être, ils croyaient encore au phlogistique.

Qu'on nous permette, en terminant l'histoire de la théorie de Stahl, de rappeler ces paroles de Dumas : « Considérez les mémoires chimiques de Lavoisier, et vous éprouvez quelque étonnement à le voir allier à la plus grande hardiesse de pensée une extrême prudence, une excessive réserve dans le discours. Il commence par établir que les corps en brûlant augmentent de poids en absorbant de l'air, et s'il insinue que le phlogistique n'est pas nécessaire à l'explication des phénomènes, cette pensée arrive là comme en passant et sous la forme du doute.

« En parcourant la suite des ouvrages de Lavoisier, on voit que ce phlogistique dont il a si peu parlé, il n'en est plus question ; il ne l'admet, il ne le rejette ; il n'en parle plus. Pendant sept, huit, dix ans, il raisonne comme si jamais on n'avait parlé de phlogistique. On dirait (et il y a bien quelque chose de semblable) qu'il ne veut de querelle directe avec personne à ce sujet : il veut que sa théorie s'établisse sur des faits, et non sur des discussions d'une polémique où il arrive si souvent que l'esprit l'emporte sur la raison, et où les deux adversaires laissent toujours quelque chose de cette paix du cœur dont rien ne dédommage, quand on l'a perdu.

« Ainsi, en continuant à raisonner comme s'il n'y avait pas de phlogistique, il ramasse des faits avec un soin infini ; il prouve qu'ils peuvent s'expliquer sans l'intervention de cet agent. Ce ne sont pas des faits pris au hasard qu'il examine, mais les faits les plus importants de la science, ceux dont l'explication entraîne et comprend celle de tous les autres. Ce n'est qu'au bout de dix ans, quand tous ces faits sont analysés, lorsque ses idées sont sorties victorieuses de tant d'épreuves et de si rudes épreuves ; ce n'est qu'au bout de dix ans, lorsque les vues de son génie sont transformées en convictions inébranlables qu'il se résume, concentre ses forces, saisit au corps le phlogistique, le presse, l'accable d'arguments irrésistibles et d'un seul coup le renverse foudroyé. » (*Philosophie chimique*).

Après avoir commencé le feu en 1772, ce n'est qu'en 1783 que Lavoisier livra la bataille. Il put alors, comme consolation suprême, avant de monter à l'échafaud, se souvenir qu'il avait vaincu sur toute la ligne, et que ses adversaires, même les plus acharnés étaient devenus ses fidèles disciples.

Note A.

Suivant Becher et Stahl, tous les corps du règne minéral sont composés de sel, de soufre et de mercure. Mais le sel qui entre dans la composition des corps minéraux est un sel particulier, qui n'est pas semblable aux sels connus ; le soufre est également une substance particulière, non semblable à la substance minérale appelée soufre ; le mercure n'est pas le vif-argent ordinaire.

« La première chose qui se présente à examiner, dit Stahl (*Traité du soufre*), par rapport au principe sulfureux, c'est : 1° sa propriété relativement au feu ;

2° La propriété qu'il a de colorer ;

3° Sa combinaison intime avec d'autres substances subtiles ;

4° La façon dont il se comporte relativement à l'eau et à l'humidité ;

5° Son étonnante division et atténuation ;

6° Sa nature, soit dans l'état de solidité, soit dans l'état de fluidité ;

7° Où il se rencontre.

« D'après ces circonstances et ces points de vue, je crois être fondé à dire que *premièrement* relativement au feu, ce principe sulfureux est non seulement un être approprié au mouvement igné, et même celui qui y semble uniquement destiné, mais encore, à parler raisonnablement, ce principe est le feu corporel, la vraie matière du feu, le vrai principe de son mouvement dans toutes les combinaisons inflammables ; cependant hors de la mixtion il ne donne point de feu, il se dissipe et se volatilise en particules invisibles, ou du moins il produit simplement de la chaleur qui est un feu invisible et très divisé.

« D'un autre côté il est important d'observer que cette matière ignée par elle-même, et sans le concours de l'air et de l'eau, ne se trouve ni atténuée ni volatile ; mais lorsqu'elle a été une fois atténuée et volatilisée par le mouvement du feu, et par le contact de l'air libre, alors elle est d'une subtilité et d'une dilatation qui la rendent méconnaissable à tous les sens, au point qu'il n'y a plus moyen de la reconnaître, de la rapprocher ou de la rassembler, surtout si cela devait se faire promptement et en grande quantité. Il sera à propos de rapporter une expérience qui prouvera à quel point de division et de subtilité le mouvement du feu est capable de porter cette matière, et cette expérience fournira un vaste champ aux réflexions.

« D'après toutes ces circonstances réunies, j'ai jugé que l'on ne pouvait donner à cette matière de nom plus convenable que celui de la matière ou du principe inflammable ; en effet, comme jusqu'ici on ne l'a pu trouver ni reconnaître nulle part sans qu'elle fut combinée, et que par conséquent on ne peut point en donner de définition, ni lui donner une dénomination d'après quelque propriété qui lui convienne uniquement, il me semble que rien n'est plus raisonnable que de la nommer d'après les effets généraux qu'elle produit même dans ses dernières mixtions, voilà pourquoi je lui donne le nom grec de *Phlogiston*, phlogistique ou inflammable.

« Malgré cette propriété, un phénomène très digne d'être remarqué, c'est que cet être tant qu'il se trouve dans une liaison propre à frapper les sens, ne peut point être détruit par le feu et ne peut point en être dissipé, mais résistera à la plus grande violence du feu, et n'y subira aucun changement lorsque l'air libre ne pourra point l'entraîner.

« *Secondement*, quant à sa couleur, il est certain qu'on peut du moins prouver *à posteriori* que ce principe sulfureux cause et produit plus ou moins de couleurs dans toutes les substances dans la composition desquelles il entre, ou auxquelles il se joint d'une façon sensible. C'est ce que prouveront clairement les exemples que je rapporterai par la suite.

« *Troisièmement*, à l'égard de la combinaison intime de ce principe avec d'autres substances, je rapporterai des exemples qui prouveront dans quel état de subtilité et de division cet être se trouve incorporé, par exemple, dans le soufre commun, et à quel point cet être peut s'étendre, comme on peut en juger par quelques substances végétales colorantes, telles que le safran, ce qui mérite bien d'être remarqué.

« *Quatrièmement*, pour ce qui est de l'odeur, une infinité de substances végétales odorantes

rendent très vraisemblable que leur odeur est due à ce principe inflammable. D'ailleurs la fumée et l'odeur de ce qui brûle se porte au loin, et se fait sentir à l'odorat et au goût, ce qui contribue aussi à prouver la subtilité de cet être.

« *Cinquièmement*, il est vrai que cet être n'a guère de disposition à s'unir avec l'eau, cependant dans les végétaux il s'unit assez avec la partie aqueuse, au moyen d'une substance saline très subtile ; à quoi contribue surtout la longueur du temps de la croissance et de la parfaite maturité. Nous en voyons une preuve dans les huiles les plus volatiles et ténues, et par les esprits ardents que produit surtout une longue fermentation. D'un autre côté, c'est un problème qui jusqu'ici n'a pas encore été résolu, que de réunir et de combiner de nouveau par le moyen de l'art cet être avec la partie aqueuse, quoi qu'on puisse le dégager des huiles avec la plus grande facilité.

« *Sixièmement*. Un grand nombre d'exemples prouvent sensiblement que quoiqu'il soit très difficile de combiner ce principe avec l'eau, et quoiqu'il soit très aisé de l'en dégager, il ne laisse pas de se combiner très facilement et très étroitement par toutes sortes de voies avec les substances solides, d'où l'on voit qu'il a surtout de la disposition à prendre une forme solide et concrète. Becher a donc eu raison de dire que c'était un être terreux, sec de sa nature. et très propres aux combinaisons solides.

« *Septièmement*. Enfin il est question d'examiner où ce principe se trouve ; on voit par ce qui précède, que tous les corps mixtes contiennent sensiblement une portion plus ou moins grande de cette substance, et cela dans ce qu'on appelle les trois règnes de la nature, c'est-à-dire dans les végétaux, les animaux et les minéraux ; les corps des deux premiers règnes renferment surtout ce principe en une très grande abondance, et toutes leurs parties en sont pénétrées et en sont intimement combinées avec lui, à l'exception de la partie aqueuse, qui elle-même n'en est pourtant point entièrement exempte tant qu'elle est renfermée dans ce corps ; mais le principe inflammable domine dans les substances grasses de ces deux règnes. A l'égard du règne minéral, il n'y a que l'eau, le sel commun, le sel vitriolique pur, le sable et les pierres où ce principe ne se remarque que peu ou point ; d'un autre côté, le charbon de terre et le bitume en sont abondamment pourvus ; pour le soufre, il en est rempli, non pour le poids, mais pour le nombre de ses particules infiniment déliées. Il ne se trouve pas moins dans les métaux imparfaits et inflammables, ainsi que dans ceux que l'on appelle des substances métalliques non mûres. »

CHAPITRE III

CRÉATION DE LA CHIMIE PNEUMATIQUE

Les anciens avaient bien quelques notions des propriétés de l'air ; ils admettaient sa pesanteur, et n'ignoraient pas complètement son influence dans les phénomènes de la combustion et de la respiration ; mais ils ne connurent aucun gaz en particulier.

Il faut remonter jusqu'aux premiers métallurgistes et minéralogistes pour trouver quelque indice de l'existence de certains gaz ; ils font, en effet, mention des vapeurs délétères, de *mofettes*, qui se dégagent dans les mines ; mais les uns les attribuent à des démons, à des esprits malins ; les autres, avec moins de superstition, les considèrent comme de l'air empoisonné par des vapeurs métalliques ou arsénicales.

Van-Helmont (1577-1644). —Van-Helmont, au commencement du XVII[e] siècle, eut le premier des idées plus saines sur les fluides élastiques différents de l'air. Il fit des recherches suivies sur le fluide élastique désigné par Paracelse sous le nom de *spiritus sylvèstris;* il le définit une vapeur incoercible (*sylvestris*, sauvage), un esprit qu'on ne peut ni rassembler dans les vases, ni concentrer sous une forme sensible à la vue, et lui donna le nom de *gaz sylvestre*, tiré du mot hollandais *ghoast* qui signifie esprit (1).

« L'esprit sylvestre ne peut, dit Van-Helmont, être contenu dans les vaisseaux, et brise tous les obstacles pour se mêler à l'air ambiant. » Cette phrase prouve bien qu'il manquait des instruments nécessaires pour recueillir les gaz.

(1) *Hunc spiritum, in cognitum hactenus, novo nomine Gas, voco, qui nœc vasis cogi, nec in corpus visibile reduci, nisi extincto prius semine, potest. Corpora vero continent hunc spiritum et quandoque tota, in ejusmodi spiritum abscedunt, non quidem quod actu in ipsis fit (siquidem detineri non posset, imo totum concretum simul evolaret) sed est spiritus concretus, et corporis more coagulatus, excitaturque acquisitio fermento, ut in vino, omphacio, pane, hydromelite, etc., vel additamento peregrino, ut quandoque de sale dicam armeniaco, vel tandem per aliquam dispositionem alterativam. Qualis est cessatio, respectu pomi.*

Il donnait une idée du gaz dont il parlait en disant que certains corps se résolvent presque entièrement en cette substance.

« Non pas, ajoute-t-il, qu'elle fût, en effet, contenue sous cette forme dans le corps dont elle se dégage ; autrement rien ne pourrait la retenir, et elle en dissiperait toutes les parties ; mais elle y est contenue sous forme concrète, comme fixée, comme coagulée. »

« Le charbon, et, en général, les corps qui ne se résolvent pas immédiatement en eau, dégagent nécessairement, par la combustion, de l'*esprit sylvestre*. Soixante-deux livres de charbon de chêne donnent une livre de cendres. Les soixante et une livres qui restent ont servi à former l'esprit sylvestre. Cet esprit inconnu jusqu'ici, qui ne peut être contenu dans les vaisseaux, ni être réduit en corps visible, je l'appelle d'un nouveau nom, *gas*. Il y a des corps qui renferment cet esprit et qui s'y résolvent presque entièrement ; il y est alors comme fixé ou solidifié. On le fait sortir de cet état par le ferment, comme cela s'observe dans la fermentation du pain, du vin, de l'hydromel. »

Ce *gas* s'échappe de la poudre à canon enflammée et du charbon qui brûle ; il peut également se produire par l'action du vinaigre sur les pierres d'écrevisses.

Van-Helmont attribue les effets de la Grotte du chien, la suffocation des ouvriers dans les mines, les accidents produits par la vapeur de charbon, ainsi que ceux qui arrivent au-dessus des cuves et dans les celliers, au dégagement de ce gaz. « Rien n'agit, dit-il, plus promptement sur nous que ce gas, comme le démontrent la grotte du chien et les asphyxies par les charbons. Très souvent il tue instantanément ceux qui travaillent dans les mines. On peut être asphyxié sur le champ dans les celliers où une liqueur en fermentation laisse échapper son gas. »

Il croyait que l'esprit sylvestre prenait naissance par la réaction de certains corps sur le sel ammoniac, des alcalis et des terres lors de leur contact avec les acides ; il était fort difficile, en effet, de caractériser les gaz divers sans avoir les instruments nécessaires pour les recueillir.

Van-Helmont fit le premier une expérience, qui, depuis, fut répétée bien souvent : « Placez une chandelle, dit-il, sur le fond d'une cuvette ; versez dans cette cuvette de l'eau de deux à trois doigts de haut ; recouvrez la chandelle, dont un bout est hors de l'eau, d'une cloche en verre renversée. Vous verrez bientôt l'eau, comme par une espèce de succion, s'élever dans la cloche et prendre la place de l'air diminué, et la flamme s'éteindre. » Il explique cette expérience en disant qu'il peut se produire un vide dans la nature, mais que ce vide est immédiatement rempli par un autre corps.

Depuis longtemps on savait que les métaux augmentent de poids lorsqu'on les calcine à l'air ; Galien avait remarqué déjà cette augmentation de poids sur le plomb calciné à l'air ; Géber avait annoncé que le plomb et l'étain sont plus lourds après leur calcination ; Scaliger, Cardan, Césalpin, Fasch, Libavius avaient même essayé de donner une explication de ce phénomène.

Pendant que Van-Helmont se livrait à ses expériences sur le gaz sylvestre,

cette question intéressante de l'augmentation de poids des métaux par la calcination était agitée de nouveau.

Jean Rey. — En 1629, un apothicaire de Bergerac, du nom de Brun, frappé de l'augmentation de poids qu'éprouve l'étain pendant sa calcination à l'air, s'adressa à Jean Rey, médecin périgourdin, qui s'occupait de physique et de chimie, pour en connaître la cause.

Jean Rey répondit que cette augmentation de poids provenait de l'air absorbé par le métal en fusion. Il écrivit à ce sujet un petit livre intitulé : ***Essais sur la recherche et la cause pour laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine***; cet ouvrage parut, en 1630, à Bazas, chez Guillaume Millanges, imprimeur. Il rend compte de cette augmentation de poids « en disant que ce surcroît de poids vient de l'air, qui dans le vase a été espessi, appesanti, et rendu aucunement adhésif par la véhémente et longuement continuée chaleur du fourneau ; lequel air se mêle avec la chaux (a ce aydant l'agitation fréquente) et s'attache à ses plus menues parties : non autrement que l'eau appesantit le sable que vous jettez et agitez dans icelle, par l'amoitir et adhérer au moindre de ses grains. »

Ce remarquable petit ouvrage resta ignoré jusqu'en 1776, époque à laquelle Bayen le tira de l'oubli ; il fut réimprimé et annoté, en 1777, par Gobet. Ce fait paraît extraordinaire quand on sait que le Père Mersenne entretint avec Jean Rey une correspondance au sujet de cet ouvrage, dans laquelle il lui fit des objections que le médecin périgourdin s'efforça de réfuter, et qu'en même temps celui-ci correspondait assidûment avec Van-Helmont.

Pendant une période de cinquante ans, c'est-à-dire depuis Van-Helmont et Jean Rey jusqu'à Boyle, la chimie des gaz ne fit aucun progrès.

Boyle (1626-1691). — Comme Van-Helmont, Boyle reconnut que tous les végétaux plongés dans l'eau laissent échapper une grande quantité de gaz, qu'il nomme *air artificiel* ; que cet air se dégage plus facilement dans le vide que dans l'air comprimé, et que tout ce qui arrête la fermentation, l'esprit-de-vin en particulier, empêche la production et le dégagement de cet air.

Il remarqua que l'*air artificiel* différait de nature suivant les corps divers qui lui donnent naissance : que, par exemple, celui qui se dégage de la poudre à canon enflammée présente des propriétés particulières. Il n'était donc pas éloigné d'admettre l'existence de différentes espèces de gaz.

Boyle est le premier chimiste qui ait pu recueillir un gaz. A cette question, l'air peut-il être engendré artificiellement, il répondit par cette expérience : « Un petit matras en verre, de la capacité de trois onces d'eau et pourvu d'un long col cylindrique, est rempli d'environ parties égales d'huile de vitriol et d'eau commune. Après y avoir jeté six petits clous de fer, nous fermons aussitôt l'ouverture du vase, parfaitement plein, avec un morceau de diapalme, et nous plongeons le col renversé dans un autre vase d'une plus grande capacité et contenant le même mélange. Aussitôt nous voyons s'élever, dans le vase supérieur, des bulles aériformes qui, en se rassemblant, dépriment l'eau dont elles prennent la

place. Bientôt toute l'eau du vase supérieur (renversé) est expulsée, et remplacée par un corps qui a tout l'aspect de l'air. Ce corps est produit par l'action du liquide dissolvant sur le fer. »

Le gaz (hydrogène) qui se dégageait dans cette expérience était regardé par Boyle comme de l'*air factice*.

Boyle entreprit, de 1668 à 1678, une série d'expériences sur la respiration, et en conclut qu'il y a quelque *substance vitale*, disséminée dans l'atmosphère, qui intervient dans la combustion et la respiration. « Il est surprenant, dit-il, qu'il y ait quelque chose dans l'air qui soit seul propre à entretenir la flamme, et qu'une fois cette matière consommée, la flamme s'éteigne aussitôt ; et pourtant l'air qui reste a fort peu perdu de son élasticité. »

Boyle pense, sans cependant oser se prononcer d'une manière bien nette, qu'une portion de l'air seulement est capable d'entretenir la respiration.

Avec une grande sagacité, il prévit qu'en déterminant la composition de la rouille des métaux, on arriverait à connaître celle de l'air.

« Le vert-de-gris et la rouille de fer sont engendrés, dit-il, par des effluves corrosives de l'air. C'est l'étude de ces produits qui conduira un jour à faire connaître la composition de l'air. »

Enfin, par rapport à la question qui nous occupe, la découverte la plus importante de Boyle est la constatation de la diminution du volume de l'air lorsqu'on y fait brûler un corps combustible, comme le soufre, le camphre, l'ambre, etc. ; c'est là une expérience capitale qui, du reste, avait déjà été signalée par Van-Helmont.

Wren, en 1664, poursuivant les recherches de Boyle sur la fermentation, imagina de recueillir le fluide élastique qui se dégage d'une matière en fermentation, au moyen d'une vessie adaptée au goulot du ballon renfermant le mélange fermentescible.

Mayow (1645-1679). — Un médecin anglais contemporain de Boyle, Jean Mayow, publia à Oxford, en 1669, un ouvrage intitulé : *Tractatus quinque medico-physici. quorum primus agit de sale nitro et spiritu nitro aero : secundus de respiratione, etc., studio Jos. Mayow.* Dans ce volume, composé de cinq dissertations, il émet les idées les plus neuves et les plus hardies pour l'époque sur la respiration des animaux. Il dit positivement que le sang absorbe une partie de l'air, nommée vitale, et qu'il en résulte un échauffement pour ce liquide ; que la couleur rouge du sang et que le changement du sang veineux en sang artériel sont une conséquence du contact de l'air atmosphérique avec le sang.

Dans sa première dissertation, Mayow cherche à expliquer la composition du nitre, sa production spontanée dans la nature, l'analogie de son acide avec l'air, et l'existence d'un principe dans l'atmosphère, de la même nature que celui du nitre, qui entretient la combustion, la flamme et la vie.

« Il est d'observation, dit-il, que les sels fixes et les sels volatils, et même les vitriols, ayant été calcinés jusqu'à expulsion totale de leurs esprits acides, absorbent, par une longue exposition à l'air, une certaine acidité. De plus, la

limaille de fer, exposée à l'air humide, est corrodée comme si elle était attaquée par des acides, et se convertit en safran de mars apéritif. Il semble donc qu'il existe dans l'air un certain esprit acide et nitreux.

« Cependant en examinant la chose plus attentivement, on trouve que l'esprit acide de nitre est trop pesant proportionnellement à l'air dont il se compose ; et puis, l'*esprit nitro-aérien*, quel qu'il soit, sert d'aliment au feu et entretient la respiration des animaux, comme nous le démontrerons plus bas ; tandis que l'esprit acide de nitre est éminemment corrosif, et, loin d'entretenir la vie et la flamme, il n'est propre qu'à les éteindre.

« Bien que l'esprit de nitre ne provienne pas en totalité de l'air, il faut cependant admettre qu'une partie en tire son origine.

« D'abord, on m'accordera qu'il existe, quel que soit ce corps, quelque chose d'aérien, nécessaire à l'alimentation de la flamme. Car l'expérience démontre qu'une flamme exactement emprisonnée sous une cloche ne tarde pas à s'éteindre, non pas, comme on le croit communément, par l'action de la suie qui se produit, mais par privation d'un aliment aérien. Dans un verre où on a fait le vide, il est impossible de faire brûler, à l'aide d'une lentille, les substances même les plus combustibles, telles que le soufre et le charbon.

« Mais il ne faut pas s'imaginer que l'aliment igno-aérien soit tout l'air lui-même ; non : il n'en constitue qu'une partie, mais la partie la plus active.

« Il faut ensuite admettre que les particules igno-aériennes, nécessaires à l'entretien de la flamme, se trouvent également engagées dans le sel de nitre, et qu'elles en constituent la partie la plus active, celle qui alimente le feu. Car un mélange de nitre et de soufre peut être très bien enflammé sous une cloche vide d'air, par conséquent d'où l'on a extrait cette partie de l'air qui sert à alimenter la flamme. Et ce sont alors ici les particules igno-aériennes du nitre qui font brûler le soufre.

« Donc le nitre renferme en lui-même ces particules igno-aériennes nécessaires à l'alimentation de la flamme. Dans la déflagration du nitre, les particules igno-aériennes deviennent libres par l'action du feu, qu'elles alimentent puissamment. »

Mayow dit encore plus loin :

« Dans la combustion produite par l'action des rayons solaires (à l'aide d'une lentille), ce sont les particules igno-aériennes qui interviennent exclusivement. Car l'antimoine calciné à l'aide d'une lentille se convertit en antimoine diaphorétique, entièrement semblable à celui qu'on obtient en traitant l'antimoine par l'esprit acide de nitre. L'antimoine, ainsi traité par l'une ou par l'autre méthode, augmente de poids d'une manière à peu près constante. Et il est à peine concevable que cette augmentation de poids puisse provenir d'autre chose que des particules igno-aériennes, fixées pendant la calcination. »

Il faut avouer que les particules nitro-aériennes de Mayow offrent l'analogie la plus frappante avec l'oxygène, qui cependant ne fut découvert que 100 ans plus tard, par Priestley. Dans les chapitres VII, VIII et IX de cette première dissertation, Mayow décrit les expériences qu'il a faites pour établir sa théorie de la respiration et de la combustion. Il dit que l'air contient des particules nitro-

aériennes, qui sont nécessaires pour entretenir le feu, que ces particules sont absorbées par la flamme et que l'air, une fois privé de ces particules, ne peut plus servir à entretenir la combustion et a perdu une partie de sa force élastique. Voici les passages les plus remarquables des chapitres ci-dessus indiqués :

« Placez une chandelle allumée dans un vase plein d'eau, de manière que la mèche brûlante soit au-dessus de l'eau d'environ six travers de doigts ; mettez par dessus la chandelle une cucurbite de verre renversée qui plonge rapidement dans l'eau environnant la chandelle. Il faut avoir soin que l'eau renfermée dans la cucurbite soit à la même hauteur que l'eau du vase extérieur ; pour cela on met la branche d'un siphon de verre recourbé dans la cucurbite avant que de la plonger dans l'eau, l'autre branche étant dehors ; l'une et l'autre de ces branches doivent être assez longues pour qu'elles sortent au-dessus de l'eau ; à l'aide de ce siphon, l'air de la cucurbite, comprimé par l'eau dans laquelle on la plonge, sort par sa branche extérieure, en sorte que l'eau intérieure n'est pas abaissée au-dessous de l'extérieure par le poids de cet air, comme cela aurait lieu sans cet instrument ; à l'instant où l'air cesse de sortir par la branche extérieure de ce siphon, on l'enlève rapidement afin que l'air extérieur ne rentre pas dans la cucurbite.

« Après cette préparation, et en soutenant la cucurbite pour qu'elle ne plonge pas plus dans l'eau, on verra le liquide monter graduellement dans le vaisseau, pendant que la chandelle brûle ; cela n'est pas dû à ce que l'air est moins agité et moins dilaté par la flamme de la chandelle diminuée et prête à s'éteindre, mais bien à ce que cette combustion a usé les particules *nitro-aériennes* et élastiques, en sorte que l'air ne peut plus résister comme auparavant à la pression de l'atmosphère, ce qui est confirmé par l'expérience suivante. Suspendez dans une grande cucurbite renversée sur l'eau, comme dans l'expérience précédente, (son moyen de suspension consistait dans une platine accrochée par un crochet à un bâton traversant la partie large de la cucurbite), une matière combustible facile à enflammer ; je me sers pour cela d'un petit morceau de camphre, sur lequel est placé un peu de linge brûlé en charbon, et imprégné de soufre fondu ; plongez l'orifice de la cucurbite à dix doigts dans l'eau du vase inférieur, et élevez cette eau intérieure à la même hauteur que l'extérieure à l'aide du siphon déjà décrit ; retirez ensuite assez de l'eau du dehors pour que celle du dedans un peu élevée fasse mieux voir l'intérieur du récipient ; ou bien placez un petit vase sous l'orifice de la cucurbite qu'il puisse recevoir, et, après l'avoir rempli d'eau, portez l'eau avec la cucurbite qui repose sur lui dans un plus grand vase presque rempli d'eau ; laissez alors reposer quelque temps tout l'appareil pour que l'air dilaté par la chaleur de vos mains reprenne son premier volume ; marquez ensuite la hauteur de l'eau intérieure en collant sur la partie extérieure du verre un petit morceau de papier avec de la farine d'orge cuite dans l'eau. Exposez la cucurbite ainsi disposée aux rayons solaires ; allumez à l'aide d'un verre ardent le camphre, en commençant par faire tomber son foyer sur le linge soufré, vous verrez d'abord l'air raréfié faire baisser l'eau ; mais lorsque la flamme sera éteinte, éloignez les rayons, laissez refroidir l'air, et vous observe-

rez l'eau remontée au-dessus de la marque extérieure, lorsqu'il sera bien refroidi; j'ai trouvé par des calculs appliqués à cette expérience, que l'air est diminué par la chandelle d'environ un trentième de son volume. Après la condensation des fumées dont la cucurbite était remplie, et lorsque la transparence a été établie dans son intérieur, j'ai essayé d'allumer une seconde fois une autre portion de camphre, mais l'expérience n'a pas réussi, indice assez manifeste que cet air privé par la première combustion de ses particules igneo-aériennes était devenu incapable d'entretenir la flamme ; et pour que l'on ne pense pas que la non-inflammation de la matière combustible dépend cette seconde fois de ce que les parois de verre sont salies par la fumée, et incapables de transmettre les rayons lumineux, j'ai coutume d'attacher à un des côtés intérieurs de la cucurbite un morceau de papier large d'une palme dont les bords sont collés sur le verre, en sorte qu'après la condensation de la fumée je puisse enlever ce papier à l'aide d'un fil qui le tient dans toute son étendue, et dont l'extrémité s'étend au dehors de la cucurbite ; par là une portion du verre défendue du contact des vapeurs laisse passer sûrement et facilement les rayons du soleil. Ce qui confirme ultérieurement notre hypothèse, c'est que l'air sortant des poumons des animaux, se trouve diminué dans sa force élastique, en raison des particules nitro-aériennes, épuisées par la respiration ; voici des expériences qui prouvent cette dernière assertion ; attachez une vessie mouillée au rebord circulaire de l'orifice du vase, comme une peau tendue sur la caisse d'un tambour ; placez sur cette vessie un petit vase de ventouse contenant une souris, et chargé d'un poids pour que l'animal ne puisse le renverser. Quelques instants après, vous verrez la ventouse fortement adhérente à la vessie, et celle-ci repoussée dans le vase, comme si l'on avait appliqué la ventouse avec la flamme. Ce phénomène arrivera tandis que l'animal respirera encore. Si vous essayez d'enlever la ventouse, vous enleverez en même temps la vessie qui y sera extrêmement adhérente, et avec elle le vase qu'elle recouvre, à moins que celui-ci ne soit trop pesant. Et en effet, une souris mise dans une ventouse appliquée sur la peau, peut suppléer jusqu'à un certain point la flamme qu'on a coutume d'exciter. Il en résulte certainement que l'élasticité de l'air contenu dans le vase a été diminuée par la respiration de l'animal, de manière qu'il ne peut plus soutenir comme auparavant la pression de l'atmosphère.

« Pour mieux faire concevoir ce résultat, nous ajouterons une autre expérience analogue ; celle-ci servira à déterminer quelle fraction, quelle partie de l'air privée de ses particules vitales par la respiration est diminuée de volume. On place dans un verre renversé, un animal suspendu dans une prison ou un grillage convenable au haut d'une cucurbite de verre. La cucurbite est placée l'orifice en bas dans une jatte et plonge dans l'eau, de manière que celle-ci s'y élève à la même hauteur qu'au dehors, ce que l'on obtient à l'aide du siphon courbe déjà décrit ci-dessus ; on vide un peu d'eau extérieure pour mieux laisser voir celle de la cucurbite dont on marque la hauteur avec un papier collé au-dehors de ce vaisseau. Cette eau s'élève bientôt dans la cucurbite, et continue par là peu à peu à monter quoique la chaleur produite par l'animal, et les exhalaisons sorties de son corps semblassent devoir produire un effet contraire.

Pour déterminer la contraction que l'air enfermé dans ce vaisseau, éprouve avant d'être devenu incapable d'entretenir la vie de l'animal, on peut employer le procédé suivant. Qu'on mesure l'espace occupé par l'air au moment où la souris y a été placée, et ensuite celui auquel il est réduit après la suffocation de l'animal et l'ascension de l'eau, ce qui se fait par le volume d'eau versée pour remplir ces espaces, en laissant tout l'appareil dans le même état. Qu'on calcule ensuite de combien le premier espace l'emporte sur le second, et la différence est la mesure du volume et de l'élasticité diminués par la respiration de l'animal. Je me suis assuré par diverses expériences faites avec différents animaux que l'air perd environ un quatorzième de son volume par la respiration.

« Il est donc bien évident que les animaux absorbent en respirant de certaines particules *vitales* et élastiques de l'air ; il n'est pas douteux qu'il entre dans le sang des animaux par la respiration quelque chose d'aérien nécessaire à la vie.

« Que ce soit des trachées capillaires, ou des extrémités des vaisseaux sanguins qui absorbent cè principe aérien, c'est ce qu'il n'est pas possible d'assurer. Mais l'air n'en est pas moins privé de son élasticité par la respiration comme par la combustion, et il est à croire que les animaux enlèvent à l'air des particules du même genre que celles que lui enlève le feu, comme le prouve l'expérience suivante. Qu'on enferme un animal et une lampe dans un vase de verre qui n'ait point de communication avec l'air extérieur, ce qui est facile à faire en renversant ce vase dans l'eau, ainsi qu'il a été indiqué. La lumière s'éteindra bientôt, et l'animal ne résistera pas longtemps à cette torche cruelle. J'ai reconnu par l'observation qu'un animal renfermé avec une lampe dans le même verre ne respire guère plus que la moitié du temps qu'il l'aurait fait seul. Ce n'est poin la fumée qui le suffoque, car l'esprit-de-vin qui ne produit pas de fumée donne le même résultat. Mais l'air cédant à la flamme ses particules nitro-aériennes, ne peut plus en fournir à l'animal. Celui-ci n'a pas besoin d'autant de particules igneo-aériennes que la lampe ; le poumon va pour ainsi dire les chercher, tandis que pour la flamme il faut qu'elles arrivent auprès d'elle, qu'elles se présentent et se renouvellent sans cesse ; aussi l'animal ne meurt-il que quelque temps après extinction de la lampe, et lorsque les particules aériennes sont presque entièrement épuisées. C'est pour cela que l'air dans lequel un animal est suffoqué éprouve une diminution plus que double de celui où une chandelle s'est éteinte comme on l'a vu plus haut. J'ai essayé en vain de rallumer à l'aide du verre ardent la matière combustible contenue sous le même vase que l'animal qui y avait expiré, et quoiqu'il soit possible que le temps brumeux de l'hiver ait porté de l'incertitude dans cette expérience, il n'en est pas moins très vraisemblable que l'air qui n'est plus propre à entretenir la vie des animaux n'est également plus propre à entretenir la flamme, puisqu'il faut plus de particules aériennes pour l'inflammation de la lampe que pour la respiration ; il ne faut pas cependant conclure de là que la masse du sang est dans une véritable combustion. »

Mayow a imaginé des appareils très ingénieux pour recueillir et manipuler les gaz. Dans le chapitre IX, où il traite de la reproduction de l'air, il décrit les expériences suivantes :

« Mettez dans un vase assez grand (une jarre en verre) une égale quantité d'esprit de nitre et d'eau de fontaine ; enfoncez-y une petite bouteille de manière qu'elle soit tout à fait remplie de cette liqueur ; placez dans le goulot de celle-ci deux ou trois petites balles de fer, et posez le goulot sur le fond de la jarre en y appliquant la bouteille renversée. Pour que les balles ne sortent pas de la bouteille, il faut en boucher l'orifice avec le doigt ou de toute autre manière, jusqu'à ce que cet orifice soit appuyé sur le fond de la jarre. On voit bientôt l'acide corroder les balles de fer et faire avec elles une vive effervescence. Une émanation, produite par cette effervescence, monte sous forme de bulles au haut de la bouteille et y forme une vapeur élastique qui, augmentant peu à peu, abaisse graduellement l'eau qu'elle traverse. Lorsque la bouteille est presque remplie de cette vapeur, il faut l'élever un peu du fond de la jarre, afin d'en faire tomber les balles de fer qu'on enlèvera de la jarre, en prenant toutefois garde que l'orifice de la bouteille ne sorte du liquide, etc., etc. »

En employant, au lieu d'esprit de nitre, de l'huile de vitriol (acide sulfurique) mêlée à l'eau, Mayow obtenait encore un gaz (hydrogène). Comme il faisait cette expérience dans l'intention de produire de l'air, il se demande ensuite si c'est véritablement de l'air qu'il a obtenu, et il avoue que cette question est embarrassante. Ce qu'il y a de certain, dit-il, c'est que cette vapeur se dilate comme l'air par la chaleur et se contracte comme lui par le froid. De plus, elle n'est pas moins élastique comme le prouve l'expérience suivante :

« Prenez un tube de verre mince de la grosseur d'une plume d'oie, de quatre doigts de longueur, bouchez-le hermétiquement à l'une de ses extrémités, versez-y une goutte d'eau par le bout ouvert, et marquez par un papier collé au-dehors du verre l'espace qu'elle y occupe ; versez-y successivement plusieurs autres gouttes d'eau, en ayant soin de désigner l'espace pris par chacune d'elles par des marques faites sur le papier placé au-dehors ; adaptez l'extrémité ouverte de ce tube dans l'orifice étroit d'un plus grand vase ouvert à chaque bout (comme une allonge) ; lutez la jointure des deux vaisseaux avec un lut convenable ; plongez ces vaisseaux réunis dans un grand vase plein d'eau, de manière qu'en plaçant vers le haut l'extrémité ouverte, l'air qui y est contenu puisse en sortir et être remplacé entièrement par l'eau, même dans le tube extrême. Ensuite, retournez le verre plein d'eau, et posez-le sur le fond du vase, de manière qu'il s'y maintienne droit. On transvasera le fluide élastique obtenu dans l'expérience précédente dans le tube décrit ici, de la manière suivante. Vous placerez, sous la bouteille contenant le fluide élastique, un vase capable d'en recevoir l'orifice et rempli d'eau ; vous transporterez cet appareil dans la jatte où est contenu le tube adapté au vase large, et, en retournant l'orifice de la bouteille détachée du vase qui a servi à la transporter sous l'orifice du vaisseau auquel le tube est adapté, le fluide élastique passera dans le tube ; quelques bulles transvasées suffisent. Vous enleverez ensuite ce tube avec le vaisseau auquel il est luté, en en plaçant l'orifice dans un vase plein d'eau et assez large pour le recevoir ; vous le porterez sous un récipient dans lequel, à l'aide de la machine pneumatique, on fera le vide. A peine celui-ci sera-t-il commencé, que vous verrez la vapeur élastique se dilater dans le tube, refouler l'eau, pour se faire jour

de toutes parts. Si l'on rend l'air sous le récipient, l'eau remonte dans l'appareil et remplit presque entièrement le tube dont une grande partie de la vapeur a été chassée dans l'instant du premier vide ; cependant le peu de cette vapeur aérienne, de cet air qui reste encore dans le tube, remplissait tout l'espace de l'appareil lorsque l'air du récipient avait été enlevé, et résistait à la pression de l'eau et de la portion d'air non enlevé. Si l'on mesure toute la capacité de l'appareil intérieur à l'aide de l'eau qu'on y aura versée goutte à goutte, et si l'on compare cet espace avec celui du tube occupé par la vapeur condensée au moment où l'air est rentré, on saura de combien cette vapeur se sera dilatée ; car la différence des deux espaces est la mesure de cette dilatation, etc. »

Mayow, pour puiser une certaine quantité d'un gaz contenu dans une bouteille, opérait comme il suit :

« On plonge dans l'eau de la jarre, où est placé la cucurbite contenant l'*air* à puiser, un petit vase de manière à le remplir d'eau, et on le tient renversé sous l'orifice de la cucurbite pour pouvoir l'élever dans son intérieur, ce qui se fait de la manière suivante : Sur un petit bâton placé en travers dans la partie la plus large de la cucurbite, et retenu solidement par ses parois, on suspend une ficelle dont les deux bouts flottent dans l'eau de la jarre et sortent en dehors. Un de ces bouts étant attaché au fond du vase à élever, on tire l'autre jusqu'à ce que ce vase soit amené au-dessus de l'eau dans la cucurbite ; et comme on l'élève renversé, l'eau qu'il contient s'en écoule, l'*air* qu'on veut avoir en prend la place. Alors, à l'aide d'une autre ficelle attachée à l'orifice de ce vase, on le descend et on le retire de la cucurbite, en maintenant son ouverture en bas ; enfin, après l'avoir extrait tout à fait, on en fait passer l'*air* dans le tube de l'appareil indiqué ci-dessus par le moyen déjà décrit. »

Ainsi Mayow avait imaginé, pour recueillir et manipuler les gaz, des appareils que ses successeurs ignorèrent, et qui furent réinventés plus d'un siècle après lui.

Jean Bernouilli (1667-1748). — Jean Bernouilli, dans une dissertation sur l'*effervescence et la fermentation*, fit connaître quelques expériences ingénieuses.

Pour recueillir le fluide élastique qui se dégage de la craie, traitée par un acide, il employa un gros tube en verre fermé (fig. 1) à l'une de ses extrémités (éprouvette), qu'il fit plonger dans une cuvette en verre à moitié remplie d'une liqueur acide. L'éprouvette était elle-même entièrement remplie de la même liqueur, et son extrémité ouverte renversée dans la cuvette. Il introduisit alors sous l'éprouvette un morceau de craie ; le gaz produit monta dans l'éprouvette et chassa peu à peu l'eau pour prendre sa place.

Fig. 1.

Pour démontrer expérimentalement que l'effet de la poudre à canon sur le projectile est dû à des gaz, qui, mis en liberté, tendent à occuper un espace beaucoup plus grand que la poudre qui leur a donné naissance, il mit quatre grains de poudre dans la partie sphérique d'un matras (fig. 2), à col très allongé et recourbé, lequel plongeait par son

extrémité ouverte dans un vase cylindrique rempli d'eau, puis alluma la poudre renfermée dans le matras au moyen d'une lentille. L'eau contenue dans le col du matras était repoussée par les gaz qui se dégageaient ; d'après l'abaissement de cette colonne liquide, il calcula ensuite le volume des gaz dégagés des quatre grains de poudre. Il trouva ainsi que les gaz produits par l'inflammation de la poudre ont un volume 100 fois plus grand que celui de la poudre. Le résultat trouvé par Bernouilli est trop faible ; en effet, une partie des gaz provenant de l'inflammation de la poudre se dissolvant dans l'eau ; par conséquent, dans son expérience, les gaz solubles diminuaient d'autant l'abaissement de la colonne d'eau (Hœfer).

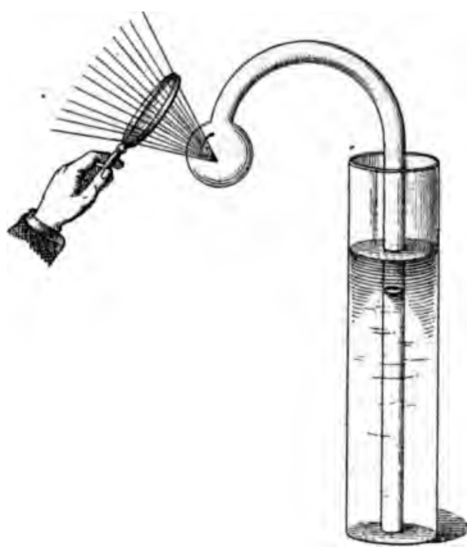


Fig. 2.

Moitrel d'Élément. — En 1719, un physicien, nommé Moitrel d'Elément, faisait à Paris, pour gagner sa vie, un cours de manipulations annoncé ainsi par voie d'affiches. « La manière de rendre l'air visible et assez sensible pour le mesurer par pintes, ou par telle autre mesure que l'on voudra ; pour faire des jets d'air, qui sont aussi visibles que des jets d'eau. »

Ce cours n'ayant eu aucun succès, Moitrel s'adressa aux Académiciens pour obtenir leur approbation ; ceux-ci le traitèrent de visionnaire. En désespoir de cause, il publia une petite brochure, dédiée aux *dames*, qui fut imprimée chez Thiboust, imprimeur au Palais de Justice, et qui se vendait trois sous. Cette brochure fut réimprimée plus tard par Gobet, à la suite de son édition de *Jean Rey*. On y trouve la description de la méthode, qui avec de légères modifications, devait servir plus tard à recueillir les gaz. Parmi les expériences décrites par Moitrel d'Élément, nous citerons les suivantes :

Expérience I. — Air plongé au fonds de l'eau pour faire voir que tout est plein d'air, et que nous en sommes environnés de toutes parts, comme les poissons sont environnés d'eau au fond des mers.

Disposition. — On plonge au fond de l'eau un grand verre à boire renversé, et l'on voit que l'eau n'entre point dans le verre, quoiqu'il soit renversé et ouvert.

Expérience II. — *Jet d'air.* — Pour faire voir l'air par le secours de l'eau, et pourquoi nous ne le voyons pas naturellement.

On plonge dans l'eau un entonnoir de cristal, dont le bout est fort fin, qu'on bouche d'abord avec le pouce. Cet entonnoir, qui est renversé, est retenu au fond de l'eau par le moyen d'un cercle de plomb. Quand on retire le pouce

pour laisser sortir l'air de l'entonnoir, on le voit fournir un jet d'air, qui traverse l'eau et s'élève jusqu'à sa superficie.

On voit le jet d'air, ajoute Moitrel, parce qu'il se fait dans l'eau, comme on voit un jet d'eau, parce qu'il se fait dans l'air. Si on faisait un jet d'eau dans l'eau, on ne le verrait pas, comme on ne verrait pas un jet d'air dans l'air.

Expérience III. — Mesurer l'air par pintes, ou par telle autre mesure que l'on voudra, pour faire voir que l'air est une liqueur qu'on peut mesurer comme les autres liqueurs.

Disposition. — On plonge dans l'eau une mesure renversée, on tient à sa superficie, au-dessus de la mesure, le vase où l'on veut mettre l'air mesuré. Ce vase, qui est de cristal, doit être renversé et plein d'eau.

Lorsqu'on penche la mesure, on en voit sortir l'air qui coule au travers de l'eau pour s'aller rendre dans le vase disposé à ce sujet, duquel il descend autant d'eau qu'il y monte d'air, parce que l'air est moins pesant que l'eau.

On retrouve évidemment dans toutes ces expériences, les rudiments des instruments qui servent aujourd'hui à recueillir les gaz.

Moitrel d'Elément, qui vivait à Paris, rue Saint-Hyacinthe, dans une misérable mansarde, fut emmené en Amérique par une personne charitable ; c'est là qu'il mourut.

Quoique Moitrel d'Elément n'ait découvert aucun gaz, par sa manière ingénieuse de manipuler et de mesurer l'air, sa place n'en est pas moins marquée dans une histoire de la chimie pneumatique, et il serait injuste, à l'exemple de ses contemporains, de le laisser dans l'oubli.

Hales (1677-1761). — Dès l'année 1724, Hales avait entrepris un grand nombre d'expériences sur la végétation des plantes, sur leur transpiration, sur la circulation de la sève, sur les fluides élastiques qui s'en dégagent, etc. Ces expériences, communiquées d'abord à la Société Royale de Londres, furent publiées, en 1727, sous le titre de *Statique des végétaux et Analyse de l'air*. Ce remarquable ouvrage, dédié par Hales au roi Georges II, fut bientôt traduit en français, en hollandais et en allemand. La traduction française est due à Buffon, et parut à Paris en 1735.

Hales ne distingue encore aucun gaz particulier ; il considère tous les gaz qu'il a découverts comme n'étant que de l'air ordinaire mélangé à diverses substances étrangères.

« En lisant attentivement le VI[e] chapitre de sa *Statique des végétaux*, dit Fourcroy, et les expériences décrites dans l'appendice, on ne peut s'empêcher d'être frappé d'étonnement par le nombre des découvertes de Hales, par la beauté de la plupart d'entre elles, par leur rapprochement des dernières découvertes, par leur ressemblance avec les faits vus par les modernes, et la distance qui existe cependant entre ses conclusions et celles que l'on a tirées dans ces derniers temps. Comment n'a-t-il pas reconnu, décrit, distingué de l'air le

gaz acide carbonique qu'il a cent fois renfermé, et dont il a déterminé plusieurs des propriétés essentielles ! Comment n'a-t-il pas fait la même chose sur le gaz nitreux (bioxyde d'azote) qu'il a trouvé en traitant des pyrites par l'eau forte, et dont il a découvert et si bien décrit la propriété de rougir avec l'air, et de reformer de l'acide rutilant ? Quelques expériences lui ont manqué, et surtout son esprit était préoccupé par l'opinion que ce qu'il examinait, quelques variées que fussent les propriétés qu'il y découvrait, n'était que de l'air fixe d'abord, qui reprenait sa force élastique, entraînait avec lui des matières qui en altéraient la pureté et qui en modifiaient ses qualités. »

Hales imagina trois appareils différents pour recueillir les gaz, dont voici la description :

1° « Pour reconnaître la quantité d'air qui sort d'un corps quelconque, dit-il, par la distillation ou par la fusion, je mis premièrement la matière que j'avais envie de distiller dans une petite retorte *r* (fig. 3) à laquelle je lutai bien en *a*

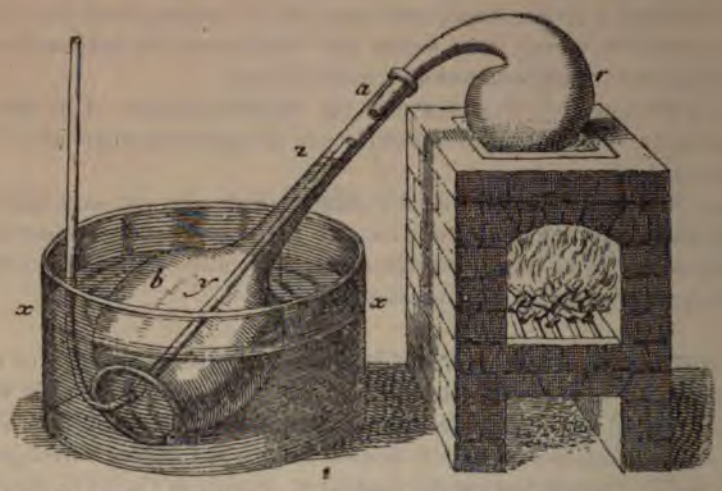


Fig. 3. — Reproduction de la figure donnée par Hales dans la *Statique des végétaux*.

un vaisseau de verre *ab* d'une très grande capacité en *b*, avec un trou à son fond ; souvent au lieu de ce vaisseau de verre, je me servais d'un grand matras, au fond duquel je faisais un trou, par le moyen d'un anneau de fer rouge ; le lut était de terre dont on fait les pipes, et de fleur de farine de fèves, bien mêlée avec du crin, je le couvris de plusieurs vessies, liant sur le tout quatre petits bâtons qui servaient d'atelles, pour renforcer la jointure. Par le trou pratiqué au fond du matras, je faisais passer la jambe d'un siphon renversé, dont l'extrémité aboutissait en *z*. Les choses étant ainsi préparées, je soulevais la retorte, et je plongeais le matras jusqu'à son sommet *a* dans un grand vaisseau plein d'eau : comme l'eau entrait avec force par le fond du matras, l'air en était chassé, et sortait par ce siphon ; ensuite lorsque le matras était plein d'eau jusqu'à *z* où aboutissait l'extrémité de la jambe du siphon, je bouchais avec mon doigt l'ori-

fice de la jambe extérieure du siphon, et dans le même temps je tirais hors du matras l'autre jambe du siphon ; ainsi l'eau demeurait dans le matras jusqu'en *z*, sans pouvoir descendre ; je plaçai ensuite sous le matras, toujours pendant qu'il était plein d'eau, le vaisseau *xx* ; après quoi j'ôtai de dedans l'eau le vaisseau *xx* avec le matras qu'il contenait, et je liai en *z* un fil ciré pour marquer la hauteur de l'eau ; enfin j'approchai la retorte du feu par degrés, et prenant bien garde de tenir toujours le matras bien à couvert de la chaleur du feu.

« L'abaissement de l'eau dans le matras montrait en quelle raison l'air, et la matière qui était en distillation, se dilataient dans la retorte : lorsque le fond de la retorte commençait à être bien rouge, l'expansion de l'air seul, prise sur le pied moyen, était à très peu près égale à la capacité des retortes ; de sorte que l'air occupait alors un espace double : lorsque la retorte était exposée à un feu clair, et presque prête à se fondre, l'air occupait un espace triple, et quelquefois davantage ; et c'est pour cette raison que les plus petites retortes sont les meilleures pour faire ces expériences.

« L'expansion des matières en distillation était tantôt de fort peu, tantôt de beaucoup de fois plus grande que celle de l'air dans la retorte, suivant les différentes natures de ces substances.

« Quand la matière que contenait la retorte était suffisamment distillée, l'on éloignait graduellement du feu la retorte, le matras, etc. ; lorsqu'elle était un peu refroidie, on les portait dans une autre chambre où il n'y avait point de feu, et le jour suivant, quelquefois même trois ou quatre jours après, lorsque tout était entièrement froid, je marquais le point *y*, où l'eau se trouvait alors dans le matras : si l'eau était au-dessous de *z*, l'espace vide entre *y* et *z* montrait combien l'action du feu dans la distillation avait produit d'air, ou plutôt combien elle en avait fait changer de l'état fixe à l'état élastique ; mais si l'eau *y* se trouvait au-dessus de *z*, l'espace entre *z* et *y*, qui était rempli d'eau, montrait la quantité d'air qui avait été absorbée dans l'opération, ou plutôt qui avait changé de l'état élastique à l'état fixe, par la forte attraction des autres particules, que pour cela j'appelle absorbantes.

« Lorsque je voulais mesurer la quantité de cet air nouvellement produit, je délutais le matras et la retorte, je bouchais avec du liège l'orifice *a* du matras ; je le renversais ensuite, et par le trou du fond je versais de l'eau dedans jusqu'en *z*. J'avais pris dans un autre vaisseau (que j'avais pesé et qui contenait une certaine quantité d'eau) l'eau qu'il me fallait pour remplir le matras jusqu'à *y* ; ainsi, la quantité d'eau qui manquait au poids du vaisseau, que je repesais ensuite, était égale au volume de l'air nouvellement produit. Je mesurais la quantité d'air et celle des matières dont il sortait par une mesure commune de pouces cubiques prise de la gravité spécifique des différentes substances, afin de voir plus aisément les rapports de la quantité d'air et de celle de ces matières. »

Il est évident, d'après la description que Hales fait de son appareil, et de la méthode suivie pour la mesure du gaz, que, lorsqu'il obtenait dans ses expériences un gaz soluble dans l'eau, une portion plus ou moins grande de celui-ci

disparaissait ; comme il attendait trois ou quatre jours avant de mesurer le gaz obtenu, et que pendant ce temps le gaz était constamment en contact avec l'eau, il lui était bien difficile, sinon impossible, même dans le cas d'un gaz peu soluble dans l'eau, d'obtenir des volumes à peu près exacts.

2° « Voici maintenant, continue Hales, les moyens dont je me suis servi pour mesurer la quantité d'air produit ou absorbé par la fermentation causée par les différents mélanges des substances fluides et solides ; ils me mirent en état de bien juger des effets surprenants de la fermentation de l'air.

« Je mis dans le matras *b* (fig. 4) les matières, puis je couvris le long col du matras d'un verre cylindrique *ay*, je les inclinai tous deux presque horizontalement dans un grand vaisseau plein d'eau ; en sorte qu'elle pouvait couler dans le verre *ay* ; lorsqu'elle fut presque au-dessus du cou du matras, j'enfonçai le fond *b* avec la partie inférieure *y* du verre cylindrique dans l'eau, élevant en même temps l'extrémité *a* au-dessus de l'eau ; et ensuite, avant de les tirer hors de l'eau, je mis la partie *by* du matras et du verre dans un vaisseau de terre *xx* plein d'eau, et ayant tiré le tout hors du grand vaisseau d'eau, je marquai la surface *z* de l'eau dans le verre *ay*.

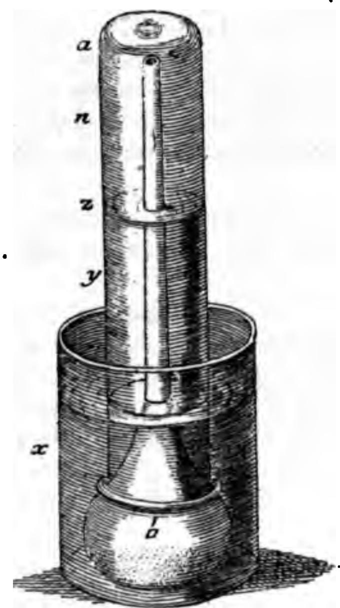


Fig. 4.
Extraite de la *Statique des végétaux*.

« Lorsque les matières dans le matras produisaient de l'air en fermentant, l'eau baissait de *z* à *y*, et l'espace vide *zy* était égal au volume d'air produit ; mais si les matières en fermentation absorbaient ou fixaient les particules actives de l'air, l'eau montait de *z* en *n*, et l'espace *zn* qui était rempli d'eau, était égal au volume d'air qui était absorbé par les matières ou par les fumées qui s'en élevaient : lorsque la quantité d'air produit ou absorbé était fort grande, je me servais d'un gros ballon, au lieu du verre *ay* ; mais lorsque cette quantité était fort petite, alors, au lieu du matras et du verre cylindrique *ay*, je me servais d'une fiole et d'un verre à bière par dessus, ayant soin d'empêcher l'eau, dans tous les cas, de tomber sur les matières ; ce qui m'était aisé de prévenir en tirant l'eau sous le verre renversé *ay*, à telle hauteur qu'il me plaisait, par le moyen d'un siphon.

« Je mesurais les volumes que contenaient les espaces *zy* et *zn*, en versant comme dans l'expérience précédente, dans le verre *ay*, une certaine quantité d'eau, et faisant une tare pour le volume du cou du matras compris au-dedans des espaces *zy* ou *zn*.

« Lorsque je voulais connaître la quantité d'air absorbé ou produit par une chandelle allumée, par du soufre ou du nitre brûlant, ou bien par la respiration d'un animal vivant, je plaçais d'abord dans le vaisseau *xx* (fig. 5) une es-

pèce de petit guéridon ou piédestal, qui s'élevait un peu plus haut que *zz*. Sur ce piédestal je mettais la chandelle ou l'animal vivant, et ensuite je couvrais le tout d'un grand verre renversé *zzaa* qui était suspendue par une corde; de sorte que son orifice *rr* était à 3 ou 4 pouces sous l'eau; je tirais ensuite avec un siphon, l'air hors du vaisseau de verre *zzaa*, jusqu'à ce que l'eau montât en *zz*. Quand je n'osais sucer avec ma bouche par le siphon, comme lorsqu'il y avait des matières nuisibles, telles que le soufre brûlant, l'eau-forte, etc., sous le verre, je me servais, pour tirer l'air, d'un grand soufflet, dont je fixais au siphon le tuyau, après en avoir exactement bouché les ouïes ou soupapes; car, en ouvrant le soufflet, il tirait par le siphon l'air hors du verre *zzaa*; et après que j'avais ainsi tiré cet air, j'ôtais tout de suite l'autre jambe du siphon de dessous le verre, et je marquais la hauteur *zz* de l'eau.

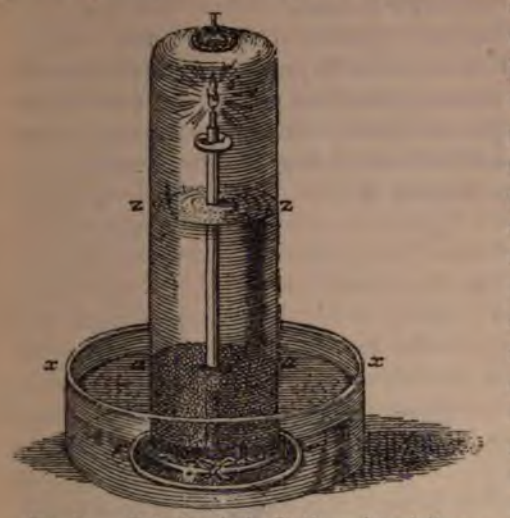


Fig. 5. — Extraite de la *Statique des végétaux*.

« Lorsque les matières qui étaient sur le piédestal produisaient de l'air, l'eau baissait de *zz* vers *aa*, et cet espace *zzaa* était égal au volume de l'air produit; mais lorsque ces matières détruisaient une partie de l'élasticité de l'air, alors l'eau montait de *aa* (hauteur à laquelle je l'avais fait s'arrêter par succion) vers *zz*, et l'espace *aazz* était égal au volume d'air, dont l'élasticité était détruite.

« J'ai, par le moyen d'un verre ardent, quelquefois enflammé des matières sur le piédestal, telles que le phosphore et le papier gris, trempé d'abord dans une forte solution de nitre dans l'eau, et ensuite séché.

« Quelquefois, j'allumais la chandelle ou de longues mèches de soufre, avant de les couvrir du verre *aazz*; dans ce cas je tirais en un instant par le moyen du siphon l'eau jusqu'à *aa*; elle baissait d'abord un peu par l'expansion de l'air échauffé; mais elle montait un instant après, quoique la flamme continuât d'échauffer et de raréfier l'air pendant deux ou trois minutes, que la chandelle demeurait enflammée; aussitôt qu'elle s'éteignait, je marquais la hauteur de l'eau *zz* qui continuait, pendant vingt-quatre ou trente heures, de s'élever beaucoup au-dessus de *zz*.

« Quelquefois, lorsque je voulais verser sur les matières de l'eau-forte ou quelque autre substance qui pouvait causer une fermentation violente, je mettais l'eau-forte dans une fiole au sommet du vaisseau *zzaa*; en sorte que par le moyen d'un cordon, dont le bout pendait dans le vaisseau *xx*, je pouvais incliner la fiole et verser l'eau-forte sur les matières contenues dans le vaisseau placé sur le piédestal.

3° Le troisième appareil imaginé par Hales, légèrement modifié, est celui dont on se sert encore aujourd'hui pour recueillir les gaz.

« Je mettais, dit-il, d'abord les matières à distiller dans la retorte *rr* (fig. 6) faite du canon d'un mousquet ; au bout de la retorte je fixais un tuyau de plomb, et ayant plongé le siphon dans le vaisseau plein d'eau *xx*, je plaçais sur l'orifice du siphon le récipient renversé *ab* qui était plein d'eau ; ainsi l'air qui sortait des matières par la distillation passait de la retorte dans le siphon, et du siphon à travers l'eau jusqu'au sommet du récipient *ab*. »

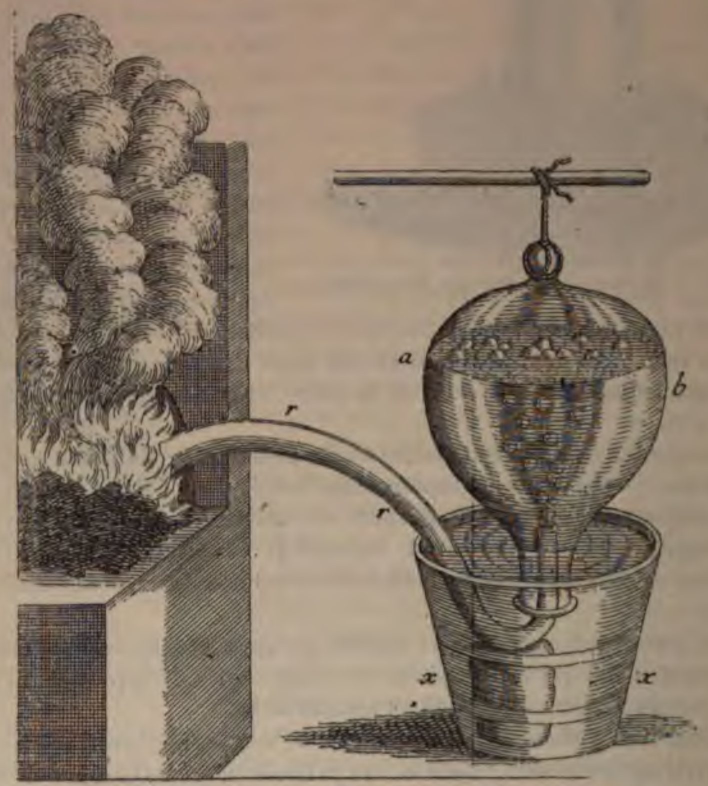


Fig. 6. — Extraite de la *Statique des végétaux*.

Hales, convaincu que les particules élémentaires des corps étaient liées les unes aux autres par l'air atmosphérique, lequel se dégageait par la combustion ou par la fermentation, recueillit l'hydrogène, l'hydrogène bicarboné, l'acide carbonique, l'hydrogène protocarboné, l'acide sulfureux, l'azote, l'oxygène, et cependant la découverte d'aucun de ces gaz ne peut lui être attribuée. Pour lui, en effet, tous ces gaz n'étaient que de l'air atmosphérique modifié dans sa composition et son élasticité.

Il constata, comme ses prédécesseurs, qu'une bougie allumée ou qu'un animal plongé sous une cloche remplie d'air fait diminuer le volume de cet air, et, qu'a-

près l'extinction de la bougie ou la mort de l'animal, il reste sous la cloche un air infecté incapable d'entretenir la respiration et la vie.

« L'on a jusqu'à présent, dit-il, attribué l'effet subit et fatal de ces vapeurs mortelles à la perte et à la corruption de l'*esprit vital* de l'air; mais l'on peut, avec raison, en chercher la cause dans la perte de son élasticité, aussi bien que dans la grosseur et la densité des vapeurs dont l'air se trouve alors surchargé ; puisque des particules douées d'une attraction mutuelle, et qui flottent dans un milieu aussi délié que l'air, doivent se joindre promptement et former ainsi des particules très grossières en comparaison de celles de l'air. Mais comme l'on n'avait jamais observé les effets de ces vapeurs nuisibles, l'on croyait que l'élasticité de l'air n'en était point affectée, et que par conséquent les poumons devaient se dilater autant avec cet air grossier qu'avec un air clair et délié.... »

Suivant Hales, l'air ayant perdu son élasticité, il en résulte que les vésicules des poumons s'aplatissent, lorsqu'on respire un tel air, malgré les efforts des muscles de la poitrine qui agissent pour les dilater comme à l'ordinaire ; cet affaissement arrêtant tout d'un coup le mouvement du sang dans les poumons, la mort s'en suit rapidement.

« L'on ne doit pas attribuer à la perte de l'*esprit vital*, dit-il plus loin, l'extinction de la flamme de la chandelle et des mèches sous des récipients, mais aux vapeurs fuligineuses et acides dont l'air se charge, et qui, détruisant l'élasticité de cet air, empêchent et retardent l'action et le mouvement élastique du reste.

« Supposons, avec ceux qui admettent un *esprit vital* dans l'air, que nous mettions une chandelle allumée dans un récipient assez grand pour qu'elle y brûle pendant une minute, et ensuite ayant rempli ce récipient d'air frais, tirons-en la moitié; il est clair qu'avec cette moitié d'air nous aurons aussi tiré la moitié de cet esprit vital. Si donc on doit lui attribuer la conservation de la flamme, comme il en reste la moitié de ce qu'il y en avait la première fois dans le récipient, la chandelle doit brûler pendant une demi-minute ; mais cela n'arrive pas. Ainsi ce n'est pas à l'*esprit vital*, mais bien à l'élasticité de l'air qu'il faut rapporter la continuation de la flamme. »

Nier l'existence de l'*esprit vital*, et remplacer celui-ci, pour l'explication des phénomènes chimiques de la combustion et de la respiration, par une diminution de l'élasticité de l'air, c'était faire un pas en arrière.

Hales savait que le plomb augmente de poids en se convertissant en minium, et que le minium, en se réduisant, dégage une grande quantité de fluide élastique.

« Il est encore évident, dit-il, que les particules aériennes et sulfureuses du feu pénètrent et se logent dans plusieurs corps, par l'exemple du minium ou plomb rouge qui augmente en pesanteur d'environ 1/20 partie par l'action du feu : la rougeur qu'il acquiert indique l'addition d'une grande quantité de soufre, car le soufre, agissant très vigoureusement sur la lumière, est, par conséquent, très propre à réfléchir les rayons les plus forts, qui sont les rayons rouges. Mais, outre ce soufre, le plomb rouge s'approprie encore une bonne quantité d'air qui s'incorpore avec lui, et contribue à l'augmentation de son

poids; car j'ai trouvé, en distillant 1922 grains de plomb, qu'il n'en sortait que 7 pouces cubiques d'air, au lieu que de 1922 grains de plomb rouge, il en sortit 34 pouces cubiques d'air : il est à croire qu'une grande partie de cet air avait été absorbé par les particules sulfureuses du charbon dans le fourneau à réverbère. Et c'est sans doute cette grande quantité d'air élastique, contenu dans le plomb rouge, qui fit casser les vaisseaux de l'illustre M. Boyle, lorsqu'il exposa au verre ardent le plomb rouge qui était dedans. »

Nous avouons préférer l'explication de ce phénomène donnée par Jean Rey à celle de Hales.

« En résumé, dit avec raison Hœfer, Hales n'a pas, à proprement parler, découvert de gaz ; mais il a inventé le meilleur moyen de les recueillir. Moitrel d'Élément avait enseigné que l'air est susceptible d'être transvasé comme de l'eau ; mais il n'avait pas indiqué le moyen de le recueillir lorsque ce fluide se dégage de quelque combinaison. Hales est venu combler cette lacune. »

Malheureusement, à l'époque où Hales faisait cette suite nombreuse d'expériences, rapportée dans sa *Statique des végétaux*, Stahl donnait sa théorie du phlogistique; cette magistrale erreur, reçue avec enthousiasme par les chimistes de l'époque, leur fit oublier l'ouvrage de Hales, et les détourna de recherches analogues.

Boerhaave (1668-1738). — Boerhaave, après la lecture du livre de Hales, semble avoir sur les gaz la même opinion que le célèbre botaniste anglais. Dans ses *Éléments de chimie*, à la fin de son traité sur l'air, il relate une suite d'expériences faites sur l'air qui se dégage des corps, par l'action du feu, des acides, etc.

Pour recueillir l'air dégagé et éviter son contact avec l'eau, Boerhaave opérait dans le vide de la machine pneumatique, et sous un récipient de capacité connue ; il déterminait ensuite la quantité d'air dégagé au moyen du baromètre. Ce procédé appliqué aux gaz solubles dans l'eau devait lui fournir des résultats plus exacts que la méthode employée par Hales.

« Il me reste encore, dit Boerhaave, à éclaircir par quelques expériences, les autres méthodes par lesquelles on peut tirer des corps la matière aérienne qu'ils renferment. Pour cela j'emploie une machine pneumatique, où je puis mêler commodément dans le vide toutes sortes de corps. Je mets sur la platine un récipient, sous lequel il y a un petit verre qui contient un gos et demi d'yeux d'écrevisses. Je tire l'air de ce récipient aussi exactement qu'il m'est possible, et de sorte que le mercure soit dans l'indice à la hauteur de 28 pouces 1/2. Ensuite je verse sur les yeux d'écrevisses une once et demi de vinaigre distillé tiède, et dont par conséquent la plus grande partie de l'air qu'il contenait est sorti avec celui du récipient. Dès que ce vinaigre est versé, il se produit une très grande ébullition dans le verre, et d'abord le mercure descend dans l'indice, et au bout d'une demi-heure il se trouve plus bas de douze pouces. J'ai fait cette expérience avec un récipient qui contient 7 livres d'eau, et dans un temps où la chaleur de l'atmosphère était de 52 degrés. Il se produit donc ici une quantité d'air qui peut remplir un espace capable de contenir 114 onces d'eau, et dont la densité est à celle de l'atmosphère comme 24 est à 57. Par conséquent, si cet air était

renfermé dans un espace qui ne contiendrait que 48 onces d'eau, c'est-à-dire un espace de 81 pouces cubiques, en supposant que le pied cube d'eau pèse 64 livres, il serait alors en équilibre avec l'atmosphère. »

Par cette méthode, Boerhaave reconnut que l'huile de tartre en présence du vinaigre ou de l'acide vitriolique donnait une grande quantité d'air, que l'huile de carvi mélangée à l'acide nitrique produisait un dégagement d'air si considérable que l'expérience était dangereuse, etc.

« Je devrais enfin, continue Boerhaave, passer au dernier moyen que l'art et la nature emploient pour produire une prodigieuse quantité d'un air très élastique, ou du *gaz sylvestre* de Van-Helmont : ce moyen consiste dans la combustion ou dans une agitation causée uniquement par le feu ; et il est mis ordinairement en œuvre dans les fermentations, dans les putréfactions, dans les distillations et dans les calcinations. Mais j'aurais trop à faire pour épuiser un sujet d'une aussi vaste étendue, il suffira d'en donner quelques exemples. Chacun connaît l'expansion singulière des végétaux qui fermentent, par ce qui arrive à de la bière qu'on renferme dans une bouteille, avant qu'elle ait achevé de travailler. Le fameux Boyle s'est appliqué à prouver que la putréfaction produit aussi une très grande quantité d'air. Van Helmont a remarqué que la distillation du tartre cru, dans des vaisseaux lutés exactement, fait sauter les vases les plus grands et les plus forts. Si l'on distille, même avec toutes les précautions possibles, des chairs, des os ou des humeurs d'animaux, les récipients sont mis en pièces, si l'on a pas soin d'y laisser entrer l'air par quelque fente, et d'en choisir de fort grands. Dans les distillations du nitre, du sel, du vitriol, de l'alun, n'arrive-t-il pas toujours que les vases qu'on employe se cassent, et qu'ainsi le distillateur perd son temps et sa peine, et se trouve même quelquefois dans un très grand danger. Tous ces différents moyens, qui se ressemblent en ce qu'ils agissent par le moyen du feu, nous prouvent que l'air élastique entre dans la composition des corps, comme partie constituante, et même comme partie assez considérable. Si quelqu'un en doute encore, il avoura au moins, que par le moyen du feu, l'on peut tirer de tout corps connu, une matière, qui étant une fois disparue, est fluide et élastique, qui peut être comprimée par des poids, qui se contracte par le froid, et qui se dilate par la chaleur, ou par la diminution du poids qui la presse. Or, quand ce que nous appelons air élastique, est séparé des corps avec lesquels il est mêlé, nous n'y connaissons d'autres propriétés que celles-là. Il faut donc convenir que du moins le feu sépare de tous les corps un air élastique; et que par conséquent cette matière aérienne réside dans les corps, mais de façon qu'elle n'y produit pas les effets de l'air, aussi longtemps qu'elle est liée et unie avec eux. Dès qu'elle en est détachée, et qu'elle vient à se joindre avec d'autres parties semblables à elle, aussitôt elle reprend sa première nature et reste air, jusqu'à ce que divisée de nouveau en ses éléments, elle se rejoigne avec d'autres parties d'une espèce différente, et avec lesquelles elle peut rester en repos, et ne former pour un temps qu'une seule masse sans que cependant elle perde rien de sa première nature : car elle se montre toujours la même, dès qu'elle est débarrassée des liens qui la retiennent, et jointe avec d'autres particules aériennes de même espèce. Elle est donc immuable dans toutes ces différen-

tes circonstances : séparée d'un corps, elle est un véritable air comme auparavant, et disposée à se joindre avec d'autres parties pour reformer de nouveau un corps tel que celui qu'elle vient de quitter. Aucun art ne démontre plus clairement que la chimie cette espèce de résolution et de composition; et j'en donnerais divers exemples, si je n'avais pas lu depuis peu, l'excellent traité que le fameux docteur Hales a publié sur la *Statique des végétaux ;* dans le VI[e] chapitre de ce livre, l'auteur a rassemblé avec beaucoup de peine, et de justesse, et a proposé dans le meilleur ordre possible, les expériences qui ont été faites sur ce sujet, et il a épuisé la matière. J'y renvoie donc mes lecteurs; ils y verront comment l'art est parvenu à dévoiler la nature. »

Boerhaave, comme on le voit, partageait donc à peu près toutes les idées de Hales sur la nature des gaz, et considérait ceux-ci comme n'étant que de l'air ordinaire qui, dans diverses circonstances, se dégage des corps dans lesquels il était fixé.

Duhamel (1700-1782). — Dès 1747, Duhamel annonça que le marbre blanc, exposé à un feu très vif, perdait environ un tiers de son poids, quoiqu'il n'ait pas été calciné jusqu'au centre.

La pierre calcaire de Courcelles est beaucoup plus facile à calciner ; elle perd, par le feu, environ 8 onces 4 gros par livre, c'est-à-dire un peu plus de la moitié de son poids; exposé ensuite à l'air, elle s'y gerce, se réduit en poudre et reprend peu à peu une partie du poids qu'elle avait perdu.

Vénel. — En 1750, Vénel, professeur à Montpellier, remit à la mode l'étude des gaz. Il lut, en cette année, deux mémoires à l'Académie des sciences, dans lesquels il cherche à prouver que si l'eau de Seltz a une saveur piquante et laisse dégager des bulles à sa surface, c'est qu'elle contient en dissolution une grande quantité de fluide élastique ou d'air. Les premières expériences faites par Vénel, dans ce but, consistaient à agiter l'eau de Seltz dans une bouteille au goulot de laquelle était adaptée une vessie mouillée, à exposer cette eau dans le vide de la machine pneumatique ou à la distiller. Il privait ainsi l'eau de Seltz de l'air (gaz) qu'elle tient en dissolution.

Dans chacune de ces expériences, quelque moyen qu'il ait employé pour parvenir au même but, il obtint un résultat identique et constant; l'eau de Seltz lui fournissait toujours environ un cinquième de son volume de fluide élastique.

Lorsque l'eau de Seltz a été dépouillée de son air, elle ne mousse plus par l'agitation, n'a plus qu'une saveur fade, en un mot, n'est plus que de l'eau ordinaire.

Vénel poussa plus loin ses expériences, et, après avoir fait l'analyse de l'eau de Seltz, il voulut en faire la synthèse.

L'effervescence n'étant, d'après lui, qu'une véritable précipitation d'air, qui n'a lieu que parce que les deux corps qui se combinent ont entre eux plus d'affinité qu'ils n'en ont pour l'air, il pensa qu'en faisant naître cette effervescence dans une grande quantité d'eau, celle-ci dissoudrait l'air précipité ou séparé, comme elle dissout d'autre corps, d'autant plus facilement qu'ils sont dans un plus grand état de division.

D'après cette opinion, il mit dans une pinte d'eau, contenue dans un ballon à col étroit, deux gros de sel de soude (carbonate de soude) et deux gros d'acide muriatique (acide chlorhydrique), en ayant soin de disposer son expérience de façon à ce que les matières ne pussent se mélanger avant la fermeture du ballon. Il obtint ainsi une eau de Seltz artificielle beaucoup plus chargée d'air que l'eau de Seltz ordinaire.

Il est nécessaire de remarquer que, pour Vénel, le gaz contenu à l'état de dissolution dans l'eau de Seltz n'était que de l'air ordinaire, et qu'il ignora complètement l'existence de l'acide carbonique. « Et cependant, dit Fourcroy, quel chimiste, quel physicien, avant lui a été plus près de cette découverte capitale ? A quel chimiste s'est-il présenté une plus belle occasion de la faire ? Il a isolé le gaz de l'eau de Seltz ; il l'a eu bien des fois renfermé dans des vessies. Comment même a-t-il pu ne pas observer sa dissolubilité dans l'eau ? Comment a-t-il pu voir ce fluide élastique rester en contact avec l'eau pendant un mois sans être absorbé, et conserver son état aériforme et permanent, comme il l'observe lui-même ? Comment enfin, en exposant comme il l'a fait, des linges trempés dans une lessive de sel de soude, au-dessus des jets et des bulles que cette eau forme à sa source, et au-dessus d'une cuve où il la faisait évaporer, dans l'intention d'arrêter l'esprit acide sulfureux qu'on disait avant lui s'en dégager, n'a-t-il pas reconnu que l'alcali augmentait de poids, et qu'il cristallisait sur le tissu même qui en était imprégné ? Comment, en un mot, n'a-t-il vu que de l'air dans un fluide, qui, s'il en avait fait le moindre examen chimique, lui eût présenté très promptement de grandes et singulières différences ? »

Le terme d'*eaux aérées*, qu'il propose pour l'eau de Seltz et les eaux minérales analogues, prouve bien, en effet, que, pour lui, le gaz en dissolution dans ces eaux n'est que de l'air atmosphérique.

Black (1728-1799). — En 1755, Black, professeur de chimie à l'Université d'Edimbourg, publia, dans les *Essais et Observations physiques et littéraires de la Société d'Edimbourg* (Vol. II et VIII), ses *Expériences sur la magnésie blanche, la chaux vive et autres substances alcalines*, qui furent traduites en allemand en 1757, mais qui ne furent connues en France que seize ans plus tard. En cherchant à distinguer la magnésie (carbonate de magnésie) de la terre calcaire (carbonate de chaux), à déterminer ses affinités pour les acides, à reconnaître comment elle se comporte sous l'influence de la chaleur, Black fit d'importantes découvertes.

Ayant remarquée que la magnésie (carbonatée) soumise à l'action de la chaleur diminue de volume et de poids, et qu'elle se dissout ensuite dans les acides sans effervescence tout en donnant des sels identiques à ceux que l'on obtient, dans les mêmes circonstances, avec la magnésie non calcinée, il rechercha quelle est la substance qui se dégageait de la magnésie sous l'influence du feu.

« A cette fin, je mis, dit il, une quantité déterminée de magnésie (carbonatée) dans une cornue de verre, à laquelle j'adaptai un récipient entourée d'eau froide. Je chauffai jusqu'au rouge ; mais je n'obtins qu'une très petite quantité de fluide aqueux contenant des traces d'une matière volatile ; et pourtant la magnésie avait beaucoup perdu de son poids. Ce résultat m'étonna, et me rappela certai-

nes expériences de Hales. Je conjecturai alors que la perte de poids qu'avait éprouvée la magnésie serait peut-être due à la sublimation d'une matière aérienne élastique. Je me confirmai dans cette idée en pensant que l'effervescence que la magnésie fait avec les acides pourrait bien provenir de l'expulsion d'un air combiné avec cette substance.

« Pour mieux me corroborer dans mon opinion, je réfléchis au moyen de rendre, s'il était possible, à la magnésie calcinée l'air qu'elle avait perdu par la calcination. Et je me demandai d'abord comment la magnésie avait acquis cet air ; elle ne pouvait l'avoir acquis pendant qu'elle était encore combinée avec l'acide sulfurique dans le sel d'Epsom ; car l'effervescence que la magnésie produit, au contact d'un acide, prouve que celle-ci ne peut pas être combinée en même temps avec un acide et avec cet air en question. La magnésie ne peut donc avoir reçu cet air que de l'alcali (carbonaté) employé pour la précipiter.

« Je pris 120 grains de magnésie commune ; je la calcinai dans un creuset, de manière à lui faire perdre 70 grains de son poids. Cette magnésie, ainsi calcinée, fut ensuite dissoute sans effervescence dans une quantité suffisante d'acide vitriolique dilué, et la liqueur fut précipitée par une solution chaude d'alcali fixe commun (carbonate de potasse). Enfin, en pesant ce précipité, convenablement lavé et desséché, je pus me convaincre que la magnésie avait recouvré, à une légère différence près, la totalité du poids qu'elle avait perdu par la calcination. Et ce précipité se comportait en tout comme la magnésie commune. ».

Black décrit ensuite une expérience très importante :

« Mettez, dit-il, un peu de sel alcalin (carbonate de potasse) ou de chaux ou de magnésie (carbonatées), dans un flacon contenant un acide étendu ; fermez aussitôt l'ouverture du flacon avec un bouchon de liège, par lequel passe un tube de verre recourbé en col de cygne ; l'autre extrémité du tube sera introduite dans un vase de verre renversé, rempli d'eau et placé dans une cuvette contenant le même liquide. Vous verrez aussitôt une vive effervescence se produire, et de nombreuses bulles élastiques traverser l'eau pour en gagner la surface, en déprimant la colonne de liquide. Ce n'est donc pas là une vapeur passagère qui s'échappe, mais bien un fluide élastique permanent, non condensable par le froid. »

C'est à ce fluide élastique que Black donna le nom d'*air fixe*. Il a bien soin de prévenir que le mot d'*air fixe* désigne un *air* tout différent de l'air atmosphérique, et qu'il ne l'employe que parce qu'il aime mieux ne pas inventer un nom nouveau avant d'être parfaitement instruit de toutes les propriétés de la substance qu'il désigne.

L'air fixe peut, d'après Black, être chassé de la terre calcaire de deux manières, ou par l'influence d'une haute température, ou par l'action des acides. Si, après sa calcination, la terre calcaire a perdu plus de la moitié de son poids, c'est que la chaleur lui enlève l'eau et l'air fixe qu'elle renferme ; le résidu de cette opération constitue la chaux.

Lorsqu'on met dans une lessive alcaline (contenant un carbonate alcalin) une certaine quantité de chaux, celle-ci s'empare de *l'air fixe* contenu dans l'alcali

devient effervescente, perd sa causticité et repasse à l'état de terre calcaire ; en même temps, l'alcali qui lui a cédé son air fixe et qui s'en trouve dépouillé, ne fait plus effervescence avec les acides, ne peut plus cristalliser, est déliquescent et caustique ; dans cet état, si on le fait sécher au feu, on obtient la *pierre à cautères*.

Lorsqu'on verse un acide sur de la craie, on remarque une vive effervescence, qui est dû au dégagement de l'*air fixe*, contenu dans la craie, sous la forme d'un fluide élastique. La terre calcaire, ayant plus d'affinité pour l'acide que pour l'*air fixe* avec lequel elle est unie, laisse dégager celui-ci.

La chaux privée de son *air fixe* tend à s'en emparer de nouveau ; c'est pourquoi de l'eau de chaux exposée à l'air se recouvre d'une pellicule qui n'est que de la terre calcaire, parce que la chaux contenue en dissolution dans cette eau absorbe l'*air fixe* répandu dans l'air atmosphérique et repasse à l'état de craie insoluble : aussi est-il facile d'empêcher la formation de cette pellicule en privant l'eau de chaux du contact de l'air, ou en l'enfermant dans des vases bien bouchés.

En mêlant la magnésie ordinaire (carbonate de magnésie) avec de l'eau de chaux, on voit que celle-ci s'empare de l'*air fixe* de la magnésie et qu'elle repasse à l'état de terre calcaire insoluble dans l'eau ; que la magnésie, après cette opération, ne fait plus effervescence avec les acides.

Black conclut de cette expérience que la chaux a plus d'affinité pour l'*air fixe* que n'en a la magnésie.

En 1757, il constata que l'air qui se dégage pendant les fermentations est de l'*air fixe*.

C'est donc incontestablement ce chimiste qui le premier a distingué l'*air fixe* (acide carbonique) de l'air ordinaire.

En résumé, Black a fait voir :

1° Que le fluide élastique (acide carbonique) confondu jusque là avec l'air ordinaire n'est pas du tout semblable à celui-ci ;

2° Qu'il est contenu dans les alcalis (carbonates alcalins) et les terres calcaires (carbonate de chaux) et magnésienne (carbonate de magnésie) dans leur état naturel ;

3° Qu'il en est chassé par la chaleur et par les acides, et qu'alors la terre calcaire et les alcalis deviennent caustiques ;

4° Que sa présence dans la chaux et les alcalis les adoucissait ;

5° Que la chaux caustique l'enlève aux alcalis (carbonates alcalins) ;

6° Que l'*air fixe* (acide carbonique) est contenu dans l'air atmosphérique, et qu'il est absorbé par les substances alcalines.

De Saluces (1734-1810). — Tandis que Black faisait connaître ses travaux en Angleterre, le comte de Saluces s'occupait, à Turin, de recherches sur le fluide élastique qui se dégage de la poudre à canon lors de son inflammation. Il annonça que ce fluide en liberté occupait un espace deux cents fois plus considérable que le volume de la poudre qui lui avait donné naissance : qu'il se comprimait comme l'air en raison du poids dont il était chargé ; mais qu'il en différait

en ce qu'il éteignait la flamme des chandelles et qu'il était mortel pour les animaux qui le respiraient : que la poudre à canon détone dans l'air quelque infecté qu'il puisse être, etc. Cependant le comte de Saluces, contrairement à l'opinion de Black, n'admettait qu'une seule et même espèce d'air.

Les expériences de Saluces se trouvent dans les *Mélanges de philosophie et de mathématiques de la société royale de Turin.* (1751).

Macbride. — Quelque temps après la publication des mémoires de Black, un chirurgien de Dublin, Macbride, publia ses *Essais d'expériences sur la fermentation des mélanges alimentaires, sur la nature et les propriétés de l'air fixe, sur la vertu dissolvante de la chaux vive, etc.*, qui furent traduits en français en 1766. Dans cet ouvrage Macbride montra que ce n'était pas seulement des effervescences et de la fermentation végétale que l'*air fixe* se dégageait, mais que les substances animales en putréfaction en produisaient égalemnt en grande quantité. Pour recueillir ce fluide et le mettre en contact avec de l'eau de chaux et des alcalis, il se servait d'un appareil composé de deux bouteilles communiquant l'une avec l'autre, au moyen d'un tube recourbé ; dans l'une il mettait la matière qui devait dégager le gaz, et versait l'acide par une ouverture pratiquée dans le haut de la fiole, puis bouchait ensuite cette ouverture. tandis que dans l'autre il plaçait une solution alcaline ou de l'eau de chaux ; au col de la bouteille, qui servait de récipiant pour le gaz produit,était adaptée une soupape qui permettait au gaz d'entrer dans la bouteille, mais qui l'empêchait d'en sortir. Il constata ainsi que l'air fixe (acide carbonique) troublait et précipitait l'eau de chaux, rendait les alcalis effervescents et les faisait cristalliser à mesure qu'il était absorbé par les liqueurs. Ces expériences amenèrent Macbride à conclure que l'*air fixe* est un fluide fort différent de l'air atmosphérique. «Il faut cependant avouer,dit-il,qu'on n'a pas encore un nombre de faits suffisants pour déterminer positivement si ce sont deux éléments originairement distincts dans la nature, ou si l'air fixe n'est autre chose qu'une portion du fluide aérien universel, et qui est changée et modifiée par son union avec quelque autre principe.

« Il paraît cependant par une circonstance particulière à l'eau de chaux, qu'il y a une quantité considérable du principe cémentant (air fixe) qui flotte toujours dans l'atmosphère. et qui peut être absorbé par les corps qui ont de l'affinité avec lui ; car nous voyons que les parties de la chaux vive dissoute qui sont les plus près de la surface de l'eau, attirent l'air fixe de l'atmosphère, et forment des croûtes qui ne sont autre chose qu'une terre calcaire pure, telle qu'était la chaux avant d'être calcinée, et qui peut être réduite de nouveau en chaux vive par l'action du feu.

« L'abondance de l'air fixe dans l'atmosphère peut être encore prouvée en ce qu'il détruit la causticité et la solubilité de la chaux vive, et qu'il rend doux et effervescents les alcalis caustiques, lorsque ces corps sont longtemps exposés à l'air ; et de plus par son action sur les végétaux vivants.

« Tout le monde sait que les végétaux ne prennent d'accroissement, ou qu'ils ne sont vigoureux que lorsqu'ils sont en plein air ; car comme ils pompent continuellement de l'atmosphère quelque principe nourricier, ils demandent qu'il soit continuellement renouvelé.

« Il paraît d'autant plus évident que ce principe est l'air fixe, qu'on trouve par l'analyse, que ces corps en contiennent une plus grande quantité que celle qu'on pourrait bien supposer leur être fournie par les racines, malgré qu'on trouve dans certains terrains beaucoup d'air fixe ».

Macbride pense, d'après la grande quantité d'air fixe qui se dégage des matières animales en putréfaction, que c'est à la présence de ce fluide élastique combiné dans les chairs, qu'est due leur fermeté, leur consistance et leur salubrité, et, que ce n'est qu'à mesure qu'il se dégage par la fermentation que leur tissu se détruit. Aussi, suppose-t-il que les maladies putrides et le scorbut n'ont d'autres causes que la privation d'une certaine quantité d'air fixe. Comme méthode curative, il conseille l'usage de toutes les substances propres à fournir de l'air fixe en abondance : ainsi contre le scorbut il ordonne de l'orge germé et broyé. Il insiste particulièrement sur les propriétés antiseptiques de l'air fixe : ainsi les chairs à demie putréfiées, c'est-à-dire celles qui ont perdu une partie de l'air fixe qui entrait dans leur composition, peuvent revenir à leur premier état de salubrité si on les expose dans un atmosphère d'air fixe, où elles peuvent reprendre la quantité de ce fluide qui les avait abandonnées.

Tillet. — En 1763, Tillet présenta un mémoire à l'Académie des sciences, dans lequel il constata de nouveau que le plomb subit une réelle augmentation de poids lorsqu'il se convertit en litharge, laquelle est d'environ un huitième. « C'est un vrai paradoxe chimique, dit-il, que l'expérience met cependant hors de doute ; mais, s'il est facile de constater ce fait, il ne l'est pas autant d'en rendre une raison satisfaisante : il échappe à toutes les idées physiques que nous avons, et ce n'est que du temps qu'on peut attendre la solution de cette difficulté ».

Frédéric Meyer. — Au moment où les théories de Black commençaient à se répandre, un pharmacien d'Osnabruck, Frédéric Meyer, publia ses *Essais de chimie sur la chaux vive, la matière élastique et électrique, le feu et l'acide universel* (1764). Si le carbonate de chaux soumis à l'influence de la chaleur se change en chaux vive, ce n'est pas, suivant Meyer, parce qu'il laisse dégager son *air fixe*, mais bien parce qu'il absorbe dans le feu un acide particulier, l'*acidum pingue*, lequel le transforme en chaux caustique, en même temps qu'il lui enlève la propriété de faire effervescence avec les acides.

Si, lorsqu'on verse quelques gouttes d'un alcali fixe (carbonate alcalin) dans de l'eau de chaux, il se forme un précipité, tandis que l'alcali fixe est devenu caustique, c'est que l'*acidum pingue*, uni à la chaux et qui lui donnait sa solubilité, l'a quitté pour s'unir à l'alcali, pour lequel il a une plus grande affinité. Il regarde l'*acidum pingue* comme existant dans les matières végétales et animales ; c'est cet acide qui constitue la flamme, la lumière, le fluide électrique, les odeurs qui se dégagent du charbon qui brûle, du bois quand il se consume, etc. Cet *acidum pingue* est le concurrent du phlogistique de Stahl ; dans l'un comme dans l'autre système, même base erronée ; on y voit constamment des matières augmenter de poids en perdant quelque chose, et devenir plus lé-

gères en absorbant un nouveau principe. En effet, la chaux devient plus légère en se combinant avec l'*acidum pingue*, tandis que son poids augmente lorsque l'*acidum pingue* l'abandonne.

Telle est la théorie de Meyer sur les phénomènes chimiques, théorie dont il n'a même pas le mérite de l'invention, car Hierne, dans ses *Actes chimiques*, publiés en 1753, pense que l'augmentation de poids des métaux calcinés est due à une espèce d'acide gras et sulfureux (*acidum pingue* et *sulphureum*) contenu dans les charbons et le bois ; mais Hierne a le courage d'avouer que la question est très embarrassante, puisque les métaux peuvent se convertir en chaux sans l'intermédiaire du bois et du charbon.

Ce que les *Essais* de F. Meyer offrent de plus remarquable, c'est d'avoir été loués par Lavoisier.

Jacquin. — Jacquin, professeur de chimie et de botanique à Vienne, publia, en 1760, une dissertation latine intitulée : *Examen chimicum doctrinæ Meyerianæ de acido pingue et Blackianæ de aero fixo, respectu calcis*, dans laquelle il réfuta victorieusement la théorie de Meyer, en s'appuyant sur les expériences déjà connues de Black et de Macbride.

Ce qui frappe surtout Jacquin et ce qui rend suspect à ses yeux l'opinion de Meyer, c'est que la chaux (carbonate de chaux) perd près de la moitié de son poids par la calcination. Il calcina 32 onces de pierre à chaux dans une cornue en grès ; à un feu modéré, il n'obtint que du phegme (eau), mais à un feu plus vif, il se dégagea une grande quantité de fluide élastique, qui s'échappa pendant une heure et demie, avec sifflement, par la tubulure de la cornue. Suivant Jacquin, ce fluide élastique n'était autre chose que de l'air ordinaire. Après l'opération, il ne restait plus dans la cornue que 17 onces de chaux. Jacquin attribua les 13 onces manquant à l'air qui s'était dégagé.

Il distingue dans les corps l'*air de porosité* et l'*air de composition* ; le premier se dégage des corps lorsqu'on expose ceux-ci dans le vide de la machine pneumatique, tandis que le second, qui s'y trouve dans un état particulier de division, de dissolution, ne peut pas, dans les mêmes circonstances, reprendre son élasticité.

Jacquin répéta les principales expériences de Black et de Macbride, et en imagina de nouvelles pour corroborer les vues de ces deux chimistes. Il montra que la craie ou un alcali ordinaire (carbonate alcalin), mis en contact avec un acide, donne naissance à un fluide élastique qui a la propriété de précipiter l'eau de chaux, de convertir la chaux en terre calcaire, de la rendre insoluble et de la faire cristalliser. Il constata, en outre, que le fluide élastique qui se dégage de la terre calcaire pendant sa calcination jouit des mêmes propriétés.

Cependant Jacquin, contrairement à l'opinion de Black, croyait à tort que *l'air fixe* dégagé de la chaux et des alcalis n'était que de l'air ordinaire.

Craus. — Meyer mourut au moment où apparaissait l'ouvrage de Jacquin. Craus, médecin du roi de Prusse, publia, pour soutenir la doctrine de Meyer qui avait fait de rapides progrès en Allemagne, un ouvrage latin intitulé : *Réfuta-*

tion de l'examen chimique de la doctrine de Meyer sur l'acidum pingue, et de la doctrine de Black sur l'air fixe, relativement à la chaux vive (Leipzig, 1770).

On ne trouve dans ce pamphlet que des expériences mal faites ou fausses, et des raisonnements boiteux. Sans entrer dans les détails des expériences rapportées par Craus, qui n'en valent pas la peine, nous dirons simplement que le chimiste prussien prétend : 1° que la pierre à chaux ne perd que de la vapeur d'eau pendant la calcination ; 2° que la chaux, ainsi obtenue, fait encore effervescence avec les acides ; 3° que la chaux peut rester exposée longtemps à l'air sans s'altérer ; 4° qu'en attaquant la chaux par un acide, on observe toujours une perte, qui quelquefois est plus considérable pour la chaux que pour la pierre calcaire ; 5° que la pellicule qui se forme à la surface de l'eau de chaux exposée à l'air n'est que de la chaux qui a perdu son *acidum pingue*, etc.

Brownigg. — Le D[r] Brownigg, ayant analysé les eaux de Pyrmont, trouva qu'elles contenaient une grande quantité d'*air fixe*, et montra que Venel s'était trompé en croyant que l'eau de Seltz, analogue à ces eaux, renfermait de l'air ordinaire en dissolution.

Cavendish. — Cavendish entreprit des expériences sur l'*air fixe* (*Transactions philosophiques* de Londres, 1766 et 1767), qui contribuèrent à faire connaître ses propriétés caractéristiques. Il trouva : 1° que l'*air fixe* est une fois et demie plus lourd que l'air ordinaire ; 2° que l'eau peut dissoudre un volume d'air fixe plus considérable que le sien ; que la solubilité de ce fluide est d'autant plus grande que l'eau est plus froide, et qu'elle est en raison de la pression ; 3° que l'eau contenant de l'air fixe en dissolution a une saveur piquante et agréable ; 4° que l'eau chargée d'air fixe a la propriété de dissoudre la terre calcaire et la terre magnésienne ; 5° que le charbon diminue notablement le volume de l'air en brûlant, et qu'il se produit, pendant toute combustion, de l'air fixe susceptible d'être absorbée par la lessive des savonniers.

Lane. — En 1769, Lane découvrit que l'eau chargée d'air fixe attaque les métaux et qu'elle peut, entre autres, dissoudre le fer.

Smeth. — Dans sa *Dissertation sur l'air fixe*, parue à Utrecht en octobre 1772, Smeth établit que l'air atmosphérique n'est connu que par quelques-uns de ses effets physiques, et qu'on ignore entièrement sa composition ; que, par conséquent, on s'est trompé jusqu'ici en affirmant qu'une substance est de l'air, simplement parce qu'elle a quelques propriétés apparentes communes avec lui.

Smeth insiste particulièrement sur les différences qui existent entre le gaz qui se dégage des effervescences ou des fermentations et l'air atmosphérique : 1° L'air atmosphérique ne rend pas les alcalis caustiques effervescents et cristallisables, tandis que le gaz qui se dégage des effervescences et des fermentations produit ce phénomène ; 2° l'air atmosphérique entretient la flamme et lui est nécessaire ; le gaz dont il s'agit l'éteint toujours ; 3° l'air atmosphérique est nécessaire à la vie des animaux, tandis que ce gaz est un poison pour eux, comme

le prouvent les accidents qui arrivent fréquemment au-dessus des cuviers; 4° l'air atmosphérique favorise la putréfaction; celle-ci est retardée, corrigée, ou même arrêtée par le gaz des effervescences ou des fermentations.

Smeth en conclut que le gaz qui se dégage des effervescences et des fermentations a été nommé improprement *air fixe*, et qu'il n'a aucun vrai rapport avec l'air; c'est le *gaz sylvestre* de Van-Helmont, l'*air factice* de Boyle; c'est à lui qu'on doit attribuer les effets funestes de la Grotte du-Chien et de quelques autres souterrains.

Mais, entraîné dans cette voie, Smeth va ensuite beaucoup trop loin; il prétend que ce gaz varie avec les matières qui lui donnent naissance, qu'il n'existe pas tout formé dans ces matières, que c'est un miasme, etc. Il distingue alors le gaz de la vinification, le gaz de l'acétification, le gaz salin ou des effervescences, le gaz septique, etc.

Cependant Smeth n'était pas partisan des idées de Black; il veut prouver que si les alcalis caustiques ne font pas effervescences avec les acides, ce n'est pas au défaut d'air ou de fluide élastique qu'on doit attribuer ce phénomène. « M. Black et les partisans de l'air fixe prétendent, dit il, que les alcalis caustiques ne font plus d'effervescence avec les acides, parce que la chaux, qui est très avide d'air fixe, les a dépouillés de celui qu'ils contenaient, si ce principe était vrai, il s'en suivrait nécessairement deux choses: 1° que les alcalis caustiques devraient manquer entièrement de la matière propre à l'effervescence ou à l'ébullition; 2° qu'en leur rendant une quantité suffisante d'air, ils devraient recouvrer sur-le-champ la propriété de faire effervescence; or l'expérience démontre que ces deux conséquences du système de M. Black sont également fausses. » Et, afin de prouver ce qu'il avance, il entreprend quelques expériences à l'aide de la machine pneumatique : ainsi, il expose sous la cloche de cet appareil de la lessive des savonniers, et remarque qu'à un certain moment il se forme de grosses bulles qui viennent crever à la surface du liquide; il répète la même expérience avec les alcalis ordinaires (carbonates alcalins), et constate qu'ils ne laissent échapper aucune bulle. Il en conclut que les alcalis caustiques ont plus de disposition à l'ébullition que les alcalis ordinaires. On voit que Smeth confond l'ébullition avec l'effervescence.

Il croit que la doctrine de l'air fixe n'est appuyée que sur des fondements incertains et débiles; que, de la manière dont elle est présentée par ses partisans, elle ne peut soutenir un examen sérieux, et qu'elle ne sera que l'opinion du moment.

Perfectionnement des appareils. — Avant d'entreprendre l'analyse des travaux de Priestley, il nous semble nécessaire de résumer les quelques perfectionnements apportés aux appareils servant à recueillir ou à manipuler les gaz.

Les chimistes du XVIIIe siècle étaient souvent incommodés, dans leurs expériences, par les gaz qui se dégageaient pendant les distillations, les effervescences, les fermentations, etc.; ils évitaient les dangers de rupture de leurs appareils soit en multipliant le nombre des vaisseaux, soit en augmentant leur volume ou en donnant une issue plus ou moins facile à ces gaz ou à ces va-

peurs par le perçage d'ouvertures. Un des moyens les plus fréquemment usités consistait à pratiquer une petite ouverture dans les ballons, ou à la partie opposée à leur col, ou dans une portion de leur ventre tenant le milieu entre le col et le pôle opposé du ballon, en supposant l'axe passant par le milieu de ce col. Le perçage de cette ouverture, considéré comme une des opérations absolument indispensables, était enseigné avec soin dans tous les laboratoires de chimie. Chaque chimiste avait sa méthode et son faire particulier pour opérer cette ouverture de deux à trois ou quatre lignes de diamètre au plus, bien rond, adouci sur les bords, sans briser, ni fêler, ni étoiler les ballons. Ordinairement, on choisissait une bulle ou un défaut d'épaisseur, que l'on entamait avec un fragment de pierre à fusil aigu, soit en frappant à petits coups, soit en promenant la pierre à la surface du verre, et en l'appuyant en même temps avec beaucoup de précaution. Quelques chimistes se servaient d'une pointe de diamant monté sur un morceau de fer ou de cuivre, et placé à l'extrémité d'un petit manche; ils égrisaient le verre, et, lorsqu'il était entièrement perforé, à l'aide d'une *queue de rat*, ils agrandissaient peu à peu l'ouverture et l'arrondissaient. D'autres plaçaient le ballon sur leurs genoux munis d'un linge, frappaient l'endroit choisi avec l'extrémité aigue d'un poinçon dur et très fin, qu'ils soutenaient en l'air avec adresse de la main gauche et qu'ils frappaient de la main droite avec un petit marteau; à chaque coup de marteau, il fallait rapidement et légèrement soulever le poinçon. et ne jamais le laisser s'asseoir, ni se reposer sur le ballon. L'ouverture pratiquée, on l'agrandissait à la lime. Rouelle, dans son cours de chimie du Jardin des Plantes, ne manquait jamais, dans ses premières leçons, de décrire minutieusement l'art de percer les ballons, et faisait l'expérience devant ses auditeurs. Cette opération n'était pas facile; souvent, le ballon s'étoilait ou se brisait entre ses mains. On perfectionna le procédé de perçage en pratiquant l'ouverture à l'aide d'une pointe d'acier ou de diamant, animé d'un rapide mouvement de rotation au moyen d'un tour.

Lorsqu'on se servait de ces ballons perforés, on bouchait l'ouverture, au commencement de l'opération, avec du papier mâché ou tourné sur lui-même, avec un fausset en bois blanc, ou bien avec du lut gras; on la débouchait au moment opportun, c'est-à-dire lorsque les vapeurs ou les gaz se dégageaient avec rapidité. Les fluides élastiques jaillissaient alors au dehors de l'appareil. Ce mode opératoire avait non seulement l'inconvénient de vicier l'air du laboratoire, mais encore de faire perdre un quantité plus ou moins grande du produit des opérations. « Nous pouvons apprécier actuellement, dit Fourcroy, sans craindre de nous tromper, l'influence fâcheuse que cette manière d'opérer a dû avoir et a eu effectivement sur la marche et sur les progrès de la science; nous pouvons prouver facilement que, tant qu'on aurait continué d'opérer ainsi, la chimie serait restée dans la classe des pratiques inexactes pour le perfectionnement de beaucoup d'arts, et insuffisantes pour la création d'une théorie vraie et lumineuse. Rien ne s'oppose à ce que nous admettions comme la véritable naissance de la chimie philosophique, comme la base de la nouvelle doctrine chimique, la mémorable époque où les chimistes ont commencé à bannir les tubulures de leurs appareils, à boucher les issues par lesquelles une partie, souvent même la

plus abondante portion ou la plus intéressante à connaître des produits de leurs opérations, se dispersait ou se perdait dans l'air. Dès lors, cette source intarissable et trop féconde d'erreurs et d'incertitudes, a été fermée pour jamais ; et l'on peut croire qu'en aucun temps, si les connaisances ne se perdent point, si le flambeau des sciences n'est pas éteint par la barbarie, les hommes ne seront tentés de la rouvrir. »

Il faut donc regarder comme un très grand progrès toute amélioration apportée dans les appareils, ayant pour but la suppression de ces ouvertures.

Rouelle prenait un matras à long col, au ventre duquel il faisait adapter un second col élargi, disposé obliquement et montant vers le bec de la cornue ou de l'allonge qu'il était destiné à recevoir. Il plaçait ce récipient sur un chassis en cuivre jaune, de manière que son long col s'élevât perpendiculairement et que sa tubulure latérale oblique reçût le bec de la cornue ou de l'allonge auquel on le lutait. Cette disposition lui permettait de recueillir et d'arrêter les liquides condensables dans la panse du ballon, et de donner, par le col droit de ce vase, un écoulement facile au gaz qu'on recueillait et qu'on mesurait de la manière suivante. Le chassis, au centre duquel était disposé le ballon solidement maintenu par des parties de cuivre qui reposaient sur la voûte de sa panse, était formé de quatre tiges de cuivre droites, retenues par deux cercles horizontaux du même métal, plus larges que le ballon. A l'intérieur du cercle qui terminait le haut de ce chassis existait un bord saillant de trois lignes, sur lequel était posée une cloche en verre qui s'élevait à quelques lignes au-dessus de l'extrémité ouverte du col du ballon, de manière qu'elle recouvrait et renfermait entièrement le col de ce vaisseau. L'appareil, composé du chassis en cuivre, du récipient ou ballon qui y était adapté et de la cloche qui le surmontait, était placé dans une cuve à eau, de sorte qu'il y plongeait jusqu'à quelques pouces du bas de la cloche. Tout étant ainsi disposé, à l'aide d'un syphon passé sous la cloche à travers l'eau, ou quelquefois par une succion faite vers le haut de la cloche qui était trouée à sa voûte et près de son bouton, on élevait l'eau de la cuve, on plongeait cette cloche jusqu'à quelques lignes au-dessus de l'extrémité supérieure du col du ballon, et l'on marquait avec une petite bande de papier collé le lieu de cette élévation. On chauffait alors la cornue ; les produits liquides, condensés par l'eau froide du bain où plongeait le récipient, se rassemblaient dans ce vase, l'air ou les gaz arrivaient dans la cloche placée sur le ballon, faisaient baisser l'eau, et donnaient, par la capacité qu'ils remplissaient, le moyen de les mesurer. Dans le cas où l'opération exigeait une température élevée, Rouelle disposait une allonge entre la cornue et le ballon, afin d'éloigner le fourneau de l'appareil où il voulait recueillir les liquides et les gaz.

Macbride imagina en 1763, les deux bouteilles communiquant par un tube, dont nous avons déjà parlé.

A peu près vers cette époque, un chimiste anglais, Woulf, voulant faire passer dans l'eau les vapeurs ou les gaz qui se dégageaient par l'ouverture pratiquée dans les parois du ballon, adapta à ces issues des tubes en verre recourbés, plongeant par l'une de leurs extrémités dans des bouteilles pleines d'eau ; il disposa ensuite les bouteilles de façon à les faire communiquer les unes avec les autres,

au moyen de tubes semblables. L'appareil primitif consistait en un alambic de verre d'une seule pièce, dont le bec était reçu dans la tubulure supérieure d'un second alambic et plongeait par son extrémité dans l'eau dont ce second alambic était à moitié rempli. En plaçant ainsi ces appareils successivement plus bas et par étages, il pouvait faire communiquer ensemble jusqu'à trois ou quatre de ces alambics. Cet appareil ingénieux fut décrit pour la première fois par Bucquet dans le second volume de son *Introduction à l'étude des corps naturels du règne végétal*, publié en 1775. Bucquet dit avoir entendu décrire cet appareil dans les leçons de Roux, à l'Ecole de Médecine de Paris, à l'occasion de la préparation de l'*éther nitreux*. Cet appareil, qui offrait de l'espace aux vapeurs abondantes qui se produisent dans cette préparation, ne présentait pas une sécurité absolue. « Quoiqu'on annonçât que cette préparation pouvait être faite sans danger, j'ai vu, dit Fourcroy, deux fois sauter cet appareil en l'air avec un fracas épouvantable, une fois au cours de Roux, une autre fois à celui de Bucquet. Je me rappelle même à cette occasion que l'explosion qui eut lieu au premier de ces cours, dans l'amphithéâtre des Ecoles de Médecine, rue de la Bucherie (je crois en 1773), fut telle que le chapiteau enlevé jusqu'au haut du dôme de cet amphithéâtre fut brisé en mille pièces et retomba en très petits fragments. »

Bucquet annonça qu'on pouvait, à défaut d'alambics, employer de grands flacons à moitié plein d'eau, et les faire communiquer entre eux et avec le ballon par le moyen de tubes recourbés, « comme cela se pratique dans la distillation des acides nitreux et marins à la manière du même M. Woulf ». On reconnaît, dans cette dernière description, l'appareil de Woulf tel qu'il est employé aujourd'hui dans les laboratoires.

Priestley (1733-1804). — Priestley entreprit de répéter les expériences de Boyle, de Hales, de Black, de Macbride, de Cavendish, de Brownrigg et de Lane, et arriva ainsi promptement à accumuler un nombre considérable de découvertes et de faits importants. Il commença d'abord par perfectionner les appareils destinés à recueillir les gaz.

« Pour les expériences, dit-il, dans lesquelles l'air peut être renfermé par l'eau, je me servais, au commencement, d'une auge oblongue faite de terre à potier (comme *a*, fig. 1) (fig. 7) d'environ 8 pouces de profondeur, à un bout de laquelle je mettais de petites pierres plates *bb*, jusqu'à environ un pouce ou un demi-pouce au-dessous du niveau de l'eau, en en employant plus ou moins suivant la quantité d'eau contenue dans l'auge. Mais j'ai trouvé plus commode depuis de me servir d'une grande auge en bois, de la même forme, ayant 11 pouces de profondeur, deux pieds de longueur et un pied et demi de largeur, avec une tablette plus basse que le bord d'environ un pouce, au lieu des pierres plates. Cette auge étant plus grande que la première, je n'ai pas besoin de pourvoir aux différentes hauteurs de l'eau, le volume d'une jarre ou deux n'y faisant pas une aussi grande différence qu'auparavant.

« Je garde ordinairement les différentes espèces d'air dans des jarres cylindriques *cc* (fig. 1) d'environ dix pouces de hauteur, et deux pouces et demi de

diamètre, telles que celles dont je me suis servi pour les batteries électriques. Mais j'ai aussi des vaisseaux de formes et de grandeurs bien différentes, adaptés aux expériences particulières.

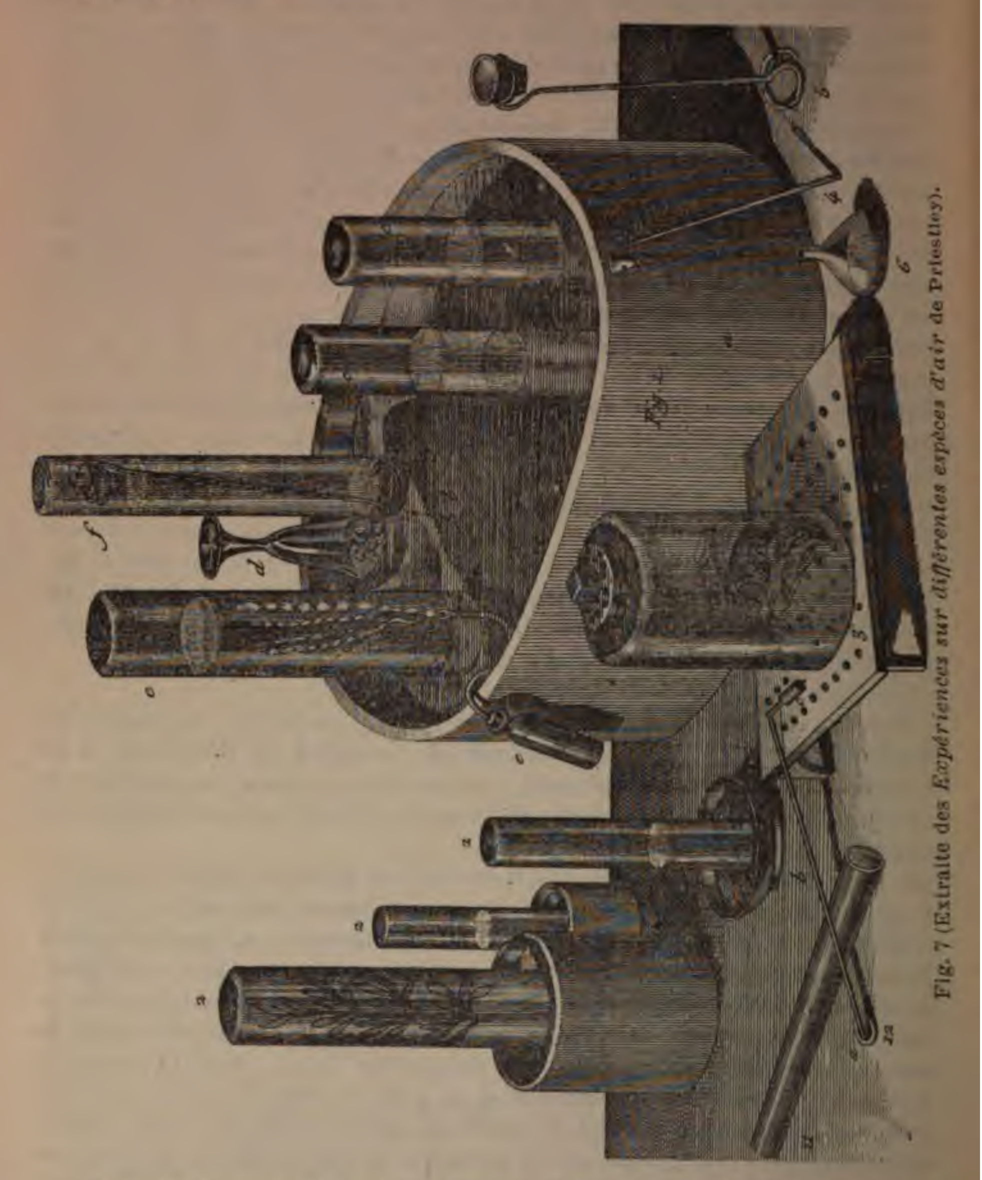


Fig. 7 (Extraite des *Expériences sur différentes espèces d'air* de Priestley).

« Lorsque je veux retirer des vaisseaux pleins d'air, de dessus la tablette de la grande auge, je prends des pots ou des plats de grandeurs différentes (fig. 2), selon le temps que je veux garder l'air ; je les plonge dans l'eau, et je fais glisser les jarres dessus, après quoi on peut les retirer ensemble et les placer par-

tout où il sera le plus commode. Lorsqu'il n'est question que de transporter une jarre d'air d'un endroit dans un autre, où elle ne doit rester que peu de jours, je me sers de soucoupes ordinaires, qui contiennent assez d'eau pour ce temps, à moins que l'air ne soit dans un état de diminution continuelle, au moyen de quelque procédé qui agisse dans lui.

« Quand je veux éprouver si un animal vivra dans une espèce d'air, je mets d'abord l'air dans un petit vaisseau précisément assez large pour que l'animal puisse s'y étendre. Et comme je me sers communément des souris pour cet effet, j'ai trouvé très commode de faire usage d'un grand verre *d* (fig. 1), qui contient deux à trois mesures d'air. Une souris peut vivre 20 à 30 minutes dans ce vaisseau.......

« On peut mettre une plante, ou toute autre chose, dans un vaisseau rempli d'air, de la même manière qu'on y met une souris, c'est-à-dire en la faisant passer à travers l'eau, et, si la plante est de nature à végéter dans l'eau seule, on n'aura pas besoin de la mettre dans un pot rempli de terre, ce qui est indispensable pour les autres plantes.

« Il peut paraître difficile à première vue de déboucher dans une jarre d'air quelconque, une fiole contenant telle substance solide ou liquide, à laquelle il ne faut pas qu'il se mêle d'eau ; c'est une opération à laquelle j'ai eu quelquefois recours; mais je l'exécute aisément au moyen d'un bouchon conique, traversé par un gros fil d'archal (comme dans la fig. 4) ; moyennant cette forme, il bouchera suffisamment quelque fiole que ce soit; et en tenant la fiole d'une main, et le fil d'archal de l'autre, je puis facilement introduire la fiole à travers l'eau dans la jarre, qui doit être soulevée par un assistant, ou soutenue par des cordes, de manière que son orifice soit toujours au-dessous du niveau de l'eau dans l'auge. Lorsque la fiole est ainsi introduite dans la jarre, je puis aisément ôter le bouchon et le remettre ensuite, si je veux, pour la retirer de la même manière.

« Lorsqu'on a quelque chose à soutenir à une hauteur considérable dans une jarre, comme un pot de faïence, etc., il est commode d'avoir des supports de fil d'archal, tels qu'ils sont représentés dans la fig. 5. Ils ont cet avantage sur tous les autres, qu'ils n'occupent que peu de place, et qu'ils peuvent se plier à la forme et à la hauteur qu'on souhaite.

« Si j'ai besoin de faire passer de l'air d'un vaisseau à large ouverture dans un autre dont l'orifice soit très étroit, je suis obligé de me servir d'un entonnoir (fig. 6), et par ce moyen l'opération est extrêmement facile, en remplissant d'eau le vaisseau dans lequel l'air doit passer, et le tenant ensuite d'une main renversé sous l'eau avec l'entonnoir placé dans son orifice, tandis que l'autre main est employée à verser l'air, qui, montant par l'entonnoir dans le vaisseau, fait descendre l'eau et prend sa place.

« Les entonnoirs de verre sont préférables, parce que l'air étant visible au travers, on peut en estimer plus facilement la quantité à l'œil. Il est bon d'avoir plusieurs de ces entonnoirs de différentes grandeurs.

« Pour tirer de l'air des substances solides par le moyen de la chaleur, je les mets quelquefois dans un canon de fusil, et, après avoir achevé de le remplir

avec du sable sec qui ait été bien rôti, en sorte qu'il ne puisse fournir de l'air, j'applique et je lute, à l'extrémité ouverte du canon, un tuyau de pipe ou un petit tube de verre. Je place ensuite dans le feu le bout fermé du canon qui con-

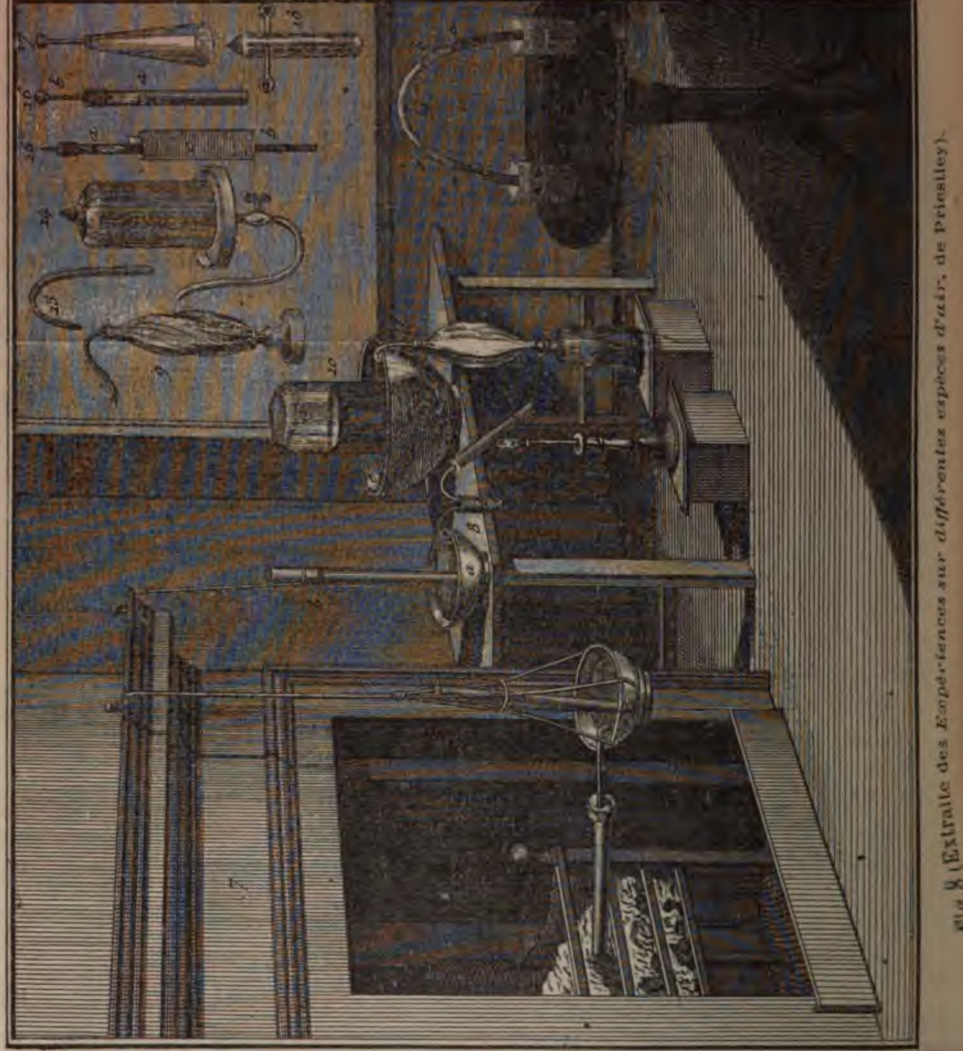


Fig. 8 (Extraite des *Expériences sur différentes espèces d'air*, de Priestley).

tient les matériaux; et l'air produit sortant par le tube est reçu dans un vaisseau rempli de mercure, et dont l'orifice est plongé dans un bassin rempli de ce métal. Le tout est suspendu par des fils de fer de la manière représentée dans la fig. 8. On peut se servir de tout autre fluide au lieu de mercure.

« Mais la méthode la plus exacte de tirer de l'air en quantité de substances, par le moyen de la chaleur, est de les mettre, si elles en sont susceptibles, dans des fioles remplies de mercure et dont l'orifice soit plongé dans ce métal, et de diriger ensuite sur ces substances le foyer d'un miroir ardent. Les fioles doivent avoir le fond arrondi et très mince, afin de n'être pas sujettes à se casser lorsqu'on y applique une chaleur assez subite.

« Si je veux tirer de l'air de quelque liquide, je remplis presque entièrement de ce liquide une fiole bouchée avec un bouchon percé, auquel j'ajuste un tuyau de verre recourbé *e* (fig. 1), que j'arrête avec du ciment. Je place ensuite la fiole dans une chaudière d'eau, que je mets à bouillir sur le feu. L'air, chassé de la liqueur contenue dans la fiole, sort par le tuyau, et est reçu dans le bassin de mercure (fig. 7). Au lieu de cet appareil, je me contente quelquefois, dans ces deux procédés, de lier au bout du tuyau une vessie vidée, qui puisse recevoir l'air nouvellement produit.

« Dans les expériences sur les espèces d'air qui sont promptement absorbées par l'eau, je me sers toujours du mercure, de la manière représentée par la fig. 8, dans laquelle *a* est le bassin de mercure ; *b* un vaisseau plein de mercure, et dont l'orifice est plongé dans le mercure du bassin ; *c* une fiole contenant les ingrédients qui doivent fournir l'air, et *d* un petit récipient, ou vaisseau de verre, destiné à recevoir et à intercepter toute liqueur qui peut s'être dégagée avec l'air, lequel doit être transmis exempt de toute humidité dans le vaisseau *b*.

« S'il n'y a point d'humidité à craindre, je me sers seulement d'un tube de verre, sans aucun récipient, de la manière représentée en *e* (fig. 1). Pour renverser le vaisseau *b* dans le bassin, je le remplis de mercure, j'en couvre ensuite exactement l'orifice avec un morceau de cuir souple ; après quoi je peux le tourner sens dessus-dessous, sans aucun risque d'admettre de l'air, et je retire le cuir lorsqu'il est plongé dans le mercure.

« Pour produire de l'air par la dissolution des métaux ou par tout autre procédé analogue, je mets les matériaux dans une fiole préparée de la manière représentée en *e* (fig. 1) ; je place le bout du tuyau de verre dans l'orifice du vaisseau dans lequel je veux faire passer l'air. Si la chaleur est nécessaire à l'opération, je puis aisément appliquer une chandelle allumée, ou un fourgon de fer rouge brûlant, à la fiole, pendant qu'elle est suspendue dans cette position.

« Lorsque j'ai besoin de transvaser l'air, d'une jarre placée dans la cuve à eau, dans un vaisseau placé dans la cuve à mercure, ou situé de toute autre manière, je fais usage de l'invention représentée fig. 9, qui consiste en une vessie garnie à un bout d'un petit tube de verre courbé, et à l'autre d'un bouchon, percé de manière à ne recevoir précisément que le tuyau d'un entonnoir. Lorsque l'entonnoir est bien enfoncé dans le bouchon, et que l'air commun a été soigneusement exprimé de cette vessie, on peut la remplir d'air quelconque, aussi facilement qu'une jarre de verre. Si l'on fait ensuite, avec une ficelle, une ligature au-dessus du bouchon dans lequel l'entonnoir est inséré, et qu'on ferme l'orifice du tuyau de l'autre bout en pressant la vessie contre, on peut la

transporter où l'on veut; et si le tuyau est bien essuyé, l'air peut être transmis tout à fait exempt d'humidité, à travers un volume de mercure ou de tout autre fluide. Un peu de pratique rend cette manœuvre utile parfaitement exacte et facile.

« Pour imprégner les fluides de quelque espèce d'air, l'eau, par exemple, d'air fixe, je remplis du fluide une fiole plus ou moins grande, selon l'exigence (comme *a*, fig. 10), et la renversant ensuite je la place, l'orifice en bas, dans un bassin *b* contenant une quantité du même fluide; et ayant rempli la vessie (fig. 9), de l'air, j'en fais entrer, en la pressant, autant que je juge à propos dans la fiole, de la manière décrite ci-dessus ; pour accélérer l'imprégnation, je secoue avec ma main la fiole ainsi renversée, aussi longtemps que je le juge nécessaire.

. . . .

« Pour retirer l'air d'un vaisseau renversé dans l'eau, et élever l'eau par ce moyen à la hauteur qu'on juge à propos, il est très commode de se servir d'un siphon de verre, dont on met une branche dans le vaisseau, et l'on tire l'air par l'autre bout avec la bouche. Si l'air était d'une qualité nuisible, il faudrait adapter une pompe au siphon. »

On voit que les procédés, dont se servait Priestley pour recueillir et manipuler les gaz, diffèrent peu de ceux qui sont employés aujourd'hui. En outre, c'est Priestley qui, le premier, fit usage de la cuve à mercure; ce procédé lui permit d'étudier les gaz solubles dans l'eau, qu'on ne connaissait pas avant lui.

Priestley publia ses *Observations des différentes espèces d'air*, à la fin de l'année 1771 ; cet ouvrage fut connu quelques mois après dans toute l'Europe. Il en parut, à Londres, en 1774, une seconde édition très augmentée, qui fut traduite en français par Gibelin, en 1777.

Le traité de Priestley est divisé en dix chapitres. Le premier traite de l'*air fixe;* ce fluide, qui se développe par la fermentation de l'orge germé délayé dans l'eau, se trouve en abondance au-dessus de la cuve des brasseurs. Le voisinage d'une brasserie fournit à Priestley l'occasion d'y faire commodément ses expériences. Il en trouva constamment au dessus de la cuve une couche d'environ neuf pouces ; il constata qu'il est plus lourd que l'air, et qu'on peut le transporter dans un bocal ouvert d'un lieu à un autre. Une chandelle, un charbon allumé s'y éteignent instantanément. De l'eau placée dans un vase plongeant dans cette couche se sature de gaz ; on accélère cette dissolution en transvasant l'eau d'un bocal dans un autre, au milieu de la couche d'air fixe. L'eau chargée de ce gaz dissout la craie, le fer, et rougit la teinture de tournesol ; elle perd son gaz dans le vide, par la congélation ou sous l'influence de la chaleur. Ce gaz est un poison qui fait périr rapidement les animaux et les végétaux. Priestley constata l'identité de ce gaz avec celui qui se dégage de la craie traitée par les acides ou par le feu.

Le second chapitre a pour objet l'étude de l'*air dans lequel on a fait brûler des chandelles ou du soufre.* Priestley remarqua que, lorsqu'on fait brûler des chandelles ou du soufre dans de l'air enfermé sous une cloche de verre, le volume de cet air diminue d'un quinzième ou d'un seizième. Cette diminution n'est, sui-

vant lui, que le tiers de celle que l'on peut obtenir par la respiration des animaux, la putréfaction des matières animales et végétales, la calcination des métaux, et par un mélange de soufre et de limaille de fer. L'air dans lequel on a fait brûler des chandelles, de l'esprit-de-vin, de l'éther ou toute autre substance, à l'exception du soufre, précipite l'eau de chaux.

Hales attribuait la diminution du volume de l'air, dans ces circonstances, à la perte de son élasticité ; Priestley, croyant pouvoir assurer que le fluide élastique qui reste sous la cloche après ces expériences est plus léger que l'air, en conclut que c'est la partie la plus pesante de l'air qui se précipite.

Le troisième chapitre traite de l'*air inflammable*. Priestley obtenait ce gaz, comme Cavendish l'avait indiqué dès 1766, en traitant le fer ou le zinc par l'acide sulfurique ; il le recueillait dans des vessies ou sous des cloches. Il constata que ce gaz traversait facilement les vessies et le liège, et qu'on était obligé, pour le conserver, de le renfermer dans des vases en verre renversés, dont le col plongeait dans un vaisseau rempli d'eau.

Il préparait aussi l'air inflammable en distillant du charbon de terre ou des substances animales et végétales dans un canon de fusil, à l'extrémité duquel il plaçait un tuyau de pipe communiquant avec une vessie. Il ne fait aucune différence entre le gaz inflammable obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le fer ou le zinc, et celui qui se dégage lors de la distillation du charbon de terre ou des matières végétales et animales.

Dans le quatrième chapitre, Priestley examine l'*air corrompu et infecté par la respiration des animaux*. L'air qui a servi quelque temps à cette fonction n'est plus capable d'entretenir la vie. Lorsqu'un animal est mort dans cet air, si on y introduit un autre, il y périt sur le champ. Le volume de l'air diminue de un sixième ou un cinquième par la respiration ; l'air restant peut précipiter l'eau de chaux.

Il trouva que des plantes enfermées dans l'air corrompu par la respiration y végétaient et le rendaient de nouveau propre à la respiration.

« Lorsqu'on expose, dit-il, des jets de menthe dans de l'air corrompu assez récemment et assez fortement par la putréfaction pour transmettre sa puanteur à travers l'eau, ils meurent aussitôt et leurs feuilles deviennent noires ; mais s'ils ne meurent pas à l'instant, ils y poussent de la manière la plus surprenante. Je n'ai jamais vu, dans aucune circonstance, la végétation aussi vigoureuse que dans cette espèce d'air, qui est si funeste à la vie animale. Quoique ces plantes eussent été amoncelées dans des jarres remplies de cet air, chaque feuille était pleine de vie, de nouveaux jets avaient poussé en différentes directions, et avaient crû beaucoup plus rapidement que d'autres plantes pareilles qui croissaient dans l'air commun, à la même exposition.

« Cette observation me conduisit à conclure que les plantes, bien loin d'affecter l'air de la même manière que la respiration animale, produisaient des effets contraires et tendaient à conserver l'atmosphère douce et salubre, lorsqu'elle est devenue nuisible en conséquence de la vie et de la respiration des animaux, ou de leur mort et de leur putréfaction.

« Pour m'en assurer, je pris une quantité d'air rendu entièrement nuisible par

des souris qui y avaient respiré et péri ; je le divisai en deux portions. J'en mis une dans une fiole plongée dans l'eau, et je mis un rejeton de menthe dans l'autre (qui était contenue dans une jarre de verre plongée aussi dans l'eau) ; c'était vers le commencement du mois d'août 1771 ; et, après huit ou dix jours, je trouvai qu'une souris vécut parfaitement bien dans la portion d'air dans laquelle le jet de menthe avait poussé, mais qu'elle mourut au moment qu'elle fut mise dans l'autre portion de la même quantité primitive d'air, que j'avais gardée dans la même exposition, mais sans y mettre de plantes à végéter.

« Ces preuves d'un rétablissement partiel de l'air par des plantes en végétation, quoique dans un emprisonnement qui est contre nature, servent à rendre très probable que le tort que font continuellement à l'atmosphère la respiration d'un si grand nombre d'animaux et la putréfaction de tant de masses de matière végétale et animale, est réparé, du moins en partie, par la création végétale ; et nonobstant la masse prodigieuse d'air qui est journellement corrompue par les causes dont je viens de parler, si l'on considère la profusion immense de végétaux qui croissent sur la surface de la terre, dans les lieux convenables à leur nature, et qui, par conséquent, exercent en pleine liberté tous leurs pouvoirs, tant inhalants qu'exhalants, on ne peut s'empêcher de convenir que tout est compensé, et que le remède est proportionné au mal. »

Priestley traite, dans le chapitre cinquième, de l'*air dans lequel on a mis un mélange de soufre et de limaille de fer*. Hales avait déjà montré que ce mélange humecté d'eau faisait diminuer le volume de l'air dans lequel on le plaçait. Priestley constata que cette diminution était de un quart ou un cinquième. L'air ainsi diminué est plus léger que l'air commun, mais ne précipite pas l'eau de chaux ; en outre, il est très nuisible pour les animaux.

Le chapitre sixième est consacré à l'exposition des propriétés de l'*air nitreux*. Priestley désigne sous ce nom le fluide élastique qui se dégage lorsque l'on traite le fer, le cuivre, le laiton, l'étain, l'argent, le mercure, le nickel par l'acide nitreux (acide nitrique), ou l'or et l'antimoine par l'eau régale. Hales avait déjà signalé ce gaz, mais il l'avait pris pour de l'air ordinaire tenant en dissolution de l'*esprit de nitre*. Priestley constata la transformation de l'air nitreux, au contact de l'air, en vapeur d'un rouge orangé foncé, suivie d'une diminution considérable de volume. Ce gaz ne rougit pas lorsqu'on le mêle avec l'*air fixe* ou avec de l'air diminué de volume (privé d'oxygène) par un procédé quelconque. L'air diminué de volume par un mélange de soufre et de limaille de fer n'est plus susceptible d'être diminué davantage par l'air nitreux. Le gaz nitreux fait périr rapidement les plantes qu'on y enferme ; il est plus antiseptique que l'air fixe.

Priestley propose l'emploi de l'air nitreux pour reconnaître la pureté de l'air :

« Il est singulièrement remarquable, dit-il, que cette effervescence et cette diminution occasionnées par le mélange de l'air nitreux, soient particulières à l'air commun ou air propre à la respiration ; et autant que j'en puis juger d'après un grand nombre d'observations, ces effets sont proportionnés, sinon exactement, du moins à bien peu de chose près, à son degré de bonté pour cet usage ; de manière qu'on peut juger de la salubrité de l'air, par ce moyen, avec

beaucoup plus d'exactitude qu'en le faisant respirer par des souris ou par tout autre animal.....

« Il est à remarquer aussi que quelle que soit la cause qui ait rendu l'air incapable d'être respiré, la même épreuve est également applicable. Ainsi, il n'y a pas la moindre effervescence entre l'air nitreux et l'air fixe, ou l'air inflammable, ou toute autre espèce d'air diminué ; et comme la diminution s'étend depuis zéro jusqu'à plus d'un tiers du volume d'une quantité d'air, nous possédons par ce moyen une *échelle* prodigieusement étendue, par laquelle nous pouvons distinguer de très petits degrés de différence dans la bonté de l'air.

« Je n'ai pas fait grande attention à cet avantage, ne m'étant servi de cette pierre de touche que pour de grandes différences. Cependant, si je ne me suis trompé, j'ai trouvé une différence réelle entre l'air de mon laboratoire, après que plusieurs personnes y avaient passé quelque temps avec moi, et l'air du dehors de la maison. Il m'a paru aussi que de l'air qu'on m'avait envoyé du voisinage d'Yorck, dans une fiole, n'était pas aussi bon que celui des environs de Leeds, c'est-à-dire qu'il ne fut pas tant diminué par un égal mélange d'air nitreux, toutes choses aussi égales d'ailleurs qu'elles pouvaient l'être. »

Priestley, dans le chapitre septième, étudie l'*air infecté par la vapeur de charbon de bois*. Il répéta l'expérience de Cavendish, qui consiste à faire passer de l'air à travers un tube en fer contenant du charbon de bois en poudre et porté au rouge ; il constata, comme Cavendish, que l'air subit ainsi une diminution de un dixième de son volume, et se convertit en partie en *air fixe*. L'air dans lequel on a fait brûler du charbon éteint une chandelle allumée, tue les animaux, précipite l'eau de chaux, ne rougit pas l'*air nitreux*, ne diminue plus par aucune combustion, ni par aucun mélange.

Dans le chapitre huitième, qui est la suite du précédent, Priestley s'occupe de *l'effet que produisent sur l'air la calcinativn des métaux et les émanations de la peinture à l'huile avec la céruse*. Du plomb et de l'étain placés dans un volume déterminé d'air et exposés au foyer d'une lentille font diminuer ce volume de un quart, le résidu ne rougit plus l'*air nitreux*, et est devenu dangereux pour les animaux. Sur le mercure l'air ne diminue que de un cinquième de son volume. Il attribue tous ces effets au *phlogistique* qui se dégage des charbons et des métaux, se combine avec l'air et en diminue le volume. Il attribue aussi les effets funestes de la peinture à l'huile nouvellement faite avec le blanc de plomb à la même cause, c'est-à-dire à la diminution du volume de l'air ; le résidu ressemblant en tout à l'air dans lequel on a calciné des métaux.

Priestley, dans le chapitre neuvième, confirme une des expériences de Cavendish sur le gaz qui se dégage lorsqu'on traite du cuivre par l'*esprit de sel* (acide chlorhydrique) : il recevait le gaz, qui se dégage pendant cette opération, sous un verre plein de mercure et renversé dans une terrine contenant également du mercure. Il obtenait ainsi un mélange d'air inflammable et des vapeurs d'esprit de sel.

Enfin, dans le chapitre dixième, il expose différentes observations qu'il n'avait pu ranger dans les chapitres précédents. Ce chapitre ne contient rien de bien remarquable.

Tel est en résumé l'ouvrage de Pristley paru à Londres en 1772 ; dans la seconde édition très augmentée publiée de 1774 à 1777, les premières *observations* du chimiste anglais forment seulement la première partie du tome I.

En novembre 1773, la Socriété Royale de Londres décerna à Priestley la palme académique ; à cette occasion, son président, le Dr Pringle, prononça un discours dans lequel il fit l'historique des recherches dues aux chimistes anglais sur les différentes espèces de gaz. Nous ne reviendrons pas sur l'exposé des travaux de Boyle, de Hales, de Cavendish, etc., mais nous donnerons la partie de son discours qui a rapport à la purification de l'air par les végétaux.

« C'est en plongeant, dit le Dr Pringle, un jet de menthe sous un récipient que le Dr Priestley s'est élevé à cette connaissance de l'un des moyens employés par la nature pour la purification de l'air ; il a vu cette plante végéter pendant deux mois, et l'air qui lui avait servi n'éteignait pas une chandelle et ne tuait pas un animal. La même expérience fut répétée dans de l'air gâté par la flamme d'une chandelle, la menthe y végéta et restitua sa première propriété à cet air. Cet effet n'est pas dû à la vapeur aromatique de cette plante labiée ; les végétaux fétides ou acres le produisent de même ; il a surtout lieu avec ceux qui croissent promptement ; en sorte que c'est la végétation elle-même, l'accroissement des plantes, un des plus beaux spectacles pour les animaux, qui corrige l'atmosphère sans cesse altérée et infectée par ces derniers ; c'est elle qui entretient dans l'air qui enveloppe le globe l'équilibre de salubrité et de pureté nécessaire pour la vie des animaux, et qui paraît n'avoir point changé depuis que les hommes occupés d'observer la nature ont étudié et décrit son histoire.

« Les eaux en grande masse et agitées d'un mouvement plus ou moins grand contribuent en même temps que les plantes à rétablir l'air gâté par la combustion, la respiration et la putréfaction ; aussi les mers, les lacs, les rivières, qui couvrent une si grande partie du globe sont encore, suivant les expériences de Priestley, un des grands instruments dont se sert la nature pour entretenir la pureté et la salubrité de l'air.

« Ainsi, toutes les plantes, depuis le chêne jusqu'aux mousses, depuis le blé et la rose jusqu'au *solanum* et au *stramonium*, toutes les eaux, depuis les vastes bassins des mers jusqu'au ruisseau qui serpente dans les plaines, travaillent sans cesse pour l'entretien de la vie de l'homme et des animaux, leur préparent un air salubre à mesure qu'ils en infectent une partie ; et pour mieux voir encore les relations que la nature entretient entre ces deux classes d'êtres vivants dont elle a semé la surface du globe, tandis que les animaux versent dans l'air une partie de leur propre substance qui le gâte pour eux et qui le rend propre à servir à la vie des végétaux, ceux-ci restituent à l'atmosphère la propriété que les animaux lui enlèvent, et il s'établit sans cesse entre eux une réciprocité d'action qui entretient perpétuellement l'équilibre entre les besoins des deux grandes classes d'êtres organiques qui font l'ornement du globe. Les vents, les courants d'air favorisent ces beaux phénomènes, en portant sur la surface des eaux la portion corrompue, en la frottant pour ainsi dire avec les eaux qu'ils agitent en même temps, en substituant sans cesse à cette portion gâtée une portion pure et alimentaire pour les animanx ; ainsi, les tempêtes et les ouragans

qui semblent être des fléaux destructeurs ne sont que des instruments rapides d'équilibre dans l'air et de conservation pour les êtres qui le respirent ».

Bucquet. — Les expériences de Priestley n'étaient connues à Paris que d'un très petit nombre de savants ; aussi voit-on Bucquet, professeur de chimie à Paris, lire en avril 1773, à l'Académie des sciences, un mémoire, dans lequel il expose ses expériences personnelles pour déterminer si la nature de l'*air fixe* est la même que celle de l'air atmosphérique. Il constata que le gaz dégagé par l'action des différents acides sur les carbonates alcalins ou la craie était identique, qu'il possédait la propriété de précipiter l'eau de chaux, de rendre la chaux effervescente, de donner aux alcalis la faculté de cristalliser.

Baumé. — En 1773, Baumé chercha à renverser toutes les connaissances acquises si péniblement sur la nature des différents gaz ; pour lui, il n'y a qu'une seule espèce d'air, qui entre dans une infinité de combinaisons, mais qui recouvre toutes ses propriétés lorsqu'il en sort. Voici les conclusions de son appendice sur l'*air fixe* imprimé à la fin du IIIe volume de sa *Chimie expérimentale et raisonnée* : 1° Ce que l'on nomme *air fixe* est improprement ainsi nommé ; le nom d'*air dégagé* ou d'*air élastique*, comme Hales l'a dit, lui convient mieux ; 2° L'air fixe n'est que de l'air ordinaire, mais chargé de substances étrangères qu'il tient en dissolution : air qu'on peut souvent purifier et ramener à l'état d'air pur, semblable à celui de l'atmosphère, en faisant passer cet air fixe au travers de différentes liqueurs propres à filtrer l'air, et à retenir les substances étrangères qui altèrent sa pureté ; 3° L'air fixe, suivant cette théorie, ne doit plus être examiné au point de vue sous lequel on l'a considéré jusqu'à présent, mais seulement relativement aux substances que l'air peut dissoudre, ou dont il peut se charger ; 4° Il y a une belle suite d'expériences à faire pour connaître quelles sont les substances qui peuvent se dissoudre dans l'air, et quelles peuvent être les propriétés de ces mêmes substances réduites dans cet état ; 5° Il en est de l'air comme de l'eau, ce sont deux éléments qui ont la propriété de dissoudre beaucoup de substances et de s'en saturer : l'un et l'autre de ces éléments acquièrent de nouvelles propriétés qui n'appartiennent ni à l'eau ni à l'air, mais seulement aux substances dont ils sont chargés, etc.

Comme son opinion n'était appuyée par aucune expérience contradictoire, elle n'eut aucun succès, et n'arrêta pas heureusement l'élan imprimé à la chimie des gaz par Hales, Cavendish, Priestley, etc.

Rouelle le jeune. — Vers la même époque, Rouelle fit des expériences sur l'eau de Seltz artificiel, qu'il préparait en dissolvant l'*air fixe* dans l'eau ; il fit voir que l'eau chargée d'air fixe dissout la *pierre d'aigle* (minerai de fer). « Je ne suis pas, dit-il, le premier qui ait imaginé de dissoudre le fer pur dans l'eau à l'aide de l'air fixe. M. Priestley nous apprend que son ami, M. Lane, a mis de la limaille de fer dans cette eau mixte et qu'il a fait une eau chalybée ou ferrée, forte et agréable, semblable à quelques eaux naturelles qui tiennent le fer en dissolution, par le moyen de l'air fixe seulement, et sans aucun acide. Mais on

sent bien qu'on trouve très rarement le fer, dans le sein de la terre, uni à tout son phlogistique, et que la nature a rarement de la limaille de fer sous sa main. J'ai donc cru devoir diriger mes expériences sur une substance martiale plus connue ; et c'est pour cela que j'ai préféré les mines de fer du genre de la pierre d'aigle, qui sont très abondantes et qu'on trouve partout. »

Il annonça qu'un gaz inflammable, d'une odeur désagréable, dangereux à respirer, se dégageait lorsqu'on traitait le foie de soufre par un acide. Il remarqua très bien la différence qui existe entre le gaz en dissolution dans l'eau de Seltz et celui que renferment les eaux sulfureuses de Barèges, de Cauterets, etc. Le premier lui paraissait parfaitement semblable à l'air fixe obtenu par la méthode de Priestley, tandis que le second avait la plus grande analogie avec celui qui se dégage lorsqu'on traite le foie de soufre par un acide.

Lavoisier. — Dès que les expériences de Black et de Cavendish furent connues en France, Lavoisier se proposa de les répéter, de les varier et de les étendre. Il travaillait déjà depuis plusieurs années sur ce sujet, sans avoir rien publié, lorsque parut en Angleterre l'ouvrage de Priestley. Les amis de Lavoisier craignant qu'il ne fût prévenu sur beaucoup de points par le chimiste anglais, et qu'il perdît ainsi le fruit de ses travaux, le pressèrent de faire connaître ses recherches.

Lavoisier qui, en 1772, venait de constater l'augmentation de poids du soufre et du phosphore après leur combustion, avait pris la précaution de déposer un pli cacheté à l'Académie. « J'étais jeune, a-t-il dit plus tard, j'étais nouvellement entré dans la carrière des sciences ; j'étais avide de gloire, et je crus devoir prendre quelques précautions pour m'assurer la propriété de ma découverte. Il y avait, à cette époque, une correspondance habituelle entre les savants de France et ceux d'Angleterre ; il régnait, entre les deux nations, une sorte de rivalité, qui donnait de l'importance aux expériences nouvelles, et qui portait quelquefois les écrivains de l'une ou de l'autre nation à les contester à leur véritable auteur. Je crus donc devoir déposer, le 1er novembre 1772, l'écrit suivant, cacheté, entre les mains du secrétaire de l'Académie. Ce dépôt a été ouvert à la séance du 5 mai suivant, et mention en a été faite en tête de l'écrit. Il était conçu en ces termes :

« Il y a environ huit jours que j'ai découvert que le soufre, en brûlant, loin « de perdre de son poids, en acquérait au contraire ; c'est-à-dire que d'une li« vre de soufre on pouvait retirer beaucoup plus d'une livre d'acide vitriolique, abstraction faite de l'humidité de l'air ; il en est de même du phosphore : « cette augmentation de poids vient d'une quantité prodigieuse d'air qui se fixe « pendant la combustion et qui se combine avec les vapeurs.

« Cette découverte, que j'ai constatée par des expériences que je regarde « comme décisives, m'a fait penser que ce qui s'observait dans la combustion « du soufre et du phosphore pouvait bien avoir lieu à l'égard de tous les « corps qui acquièrent du poids par la combustion et la *calcination* ; et je me « suis persuadé que l'augmentation de poids des *chaux* métalliques tenait à la « même cause. L'expérience a complétement confirmé mes conjectures ; j'ai fait

« la réduction de la litharge dans des vaisseaux fermés, avec l'appareil de « Hales, et j'ai observé qu'il se dégageait, au moment du passage de la chaux « en métal, une quantité considérable d'air, et que cet air formait un volume « mille fois plus grand que la quantité de litharge employée. Cette découverte « me paraissant une des plus intéressantes de celles qui aient été faites depuis « Stahl, j'ai cru devoir m'en assurer la propriété, en faisant le présent dépôt « entre les mains du secrétaire de l'Académie, pour demeurer secret jusqu'au « moment où je publierai mes expériences.

« A Paris, ce 1er novembre 1772.

« Signé : LAVOISIER. »

Lavoisier présenta, en 1773, à l'Académie des Sciences, ses *Nouvelles recherches sur l'existence d'un fluide élastique fixé dans quelques substances, et sur les phénomènes qui résultent de son dégagement ou de sa fixation*. On ne saurait donner un meilleur résumé de ce travail, qu'en transcrivant le rapport des commissaires de l'Académie des Sciences, chargés de l'examiner.

« M. Lavoisier ne s'est pas contenté de raisonner simplement d'après les expériences déjà connues ; il a supposé en quelque sorte que le fluide élastique n'était que soupçonné, et il a entrepris d'en démontrer l'existence et les propriétés par une suite nombreuse d'expériences.

« Pour suivre ce plan de démonstration uniquement par voie d'expériences, M. Lavoisier s'est imposé la loi de reprendre la matière dès son principe, et de refaire par conséquent la plupart des expériences qui avaient déjà été publiées sur cet objet ; et il résulte de là que celles par lesquelles il a commencé, ne sont point neuves pour le fond ; mais indépendamment de l'utilité et même de la nécessité qu'il y a de bien constater des faits de l'importance de ceux-ci, M. Lavoisier les a mis en quelque sorte dans la classe des faits tout nouveaux, et se les est rendus propres par la précision et la scrupuleuse exactitude avec laquelle il en a constaté toutes les circonstances.

« Les expériences publiées par MM. Black, Jacquin, Priestley et autres, ajoutées à celles du célèbre Hales, avaient appris que les effervescences observées dans la dissolution des terres calcaires non calcinées, et des alcalis fixés non caustiques, lorsqu'on les combinait avec un acide quelconque, étaient dues au dégagement d'une quantité considérable d'un fluide élastique, qu'on a pris d'abord pour de l'air de l'atmosphère, peut-être chargé de quelques substances hétérogènes ; on savait encore que les propriétés des terres calcaires et des alcalis dépouillés de ce fluide par la calcination ou autrement, étaient très différentes de ce qu'elles étaient auparavant, et que ces substances se trouvaient alors privées particulièrement de celles de produire de l'effervescence avec les acides ; on savait enfin que le fluide, dégagé des effervescences dont il s'agit, pouvait se combiner avec l'eau, avec d'autres matières, et simplement se recombiner de nouveau avec les terres calcaires et les alcalis qui en avaient été dépouillés, et que les dernières substances reprenaient alors leurs premières propriétés, et en particulier celle de faire une grande effervescence avec tous les acides. Ces connaissances étaient assurément très importantes et très précieuses

pour la chimie, et méritaient d'autant plus d'être appuyées de toutes les preuves dont elles étaient susceptibles, qu'il y en avaient plusieurs qui étaient contestées. C'est cette vérification que M. Lavoisier a entreprise ; il ne s'est pas contenté de vérifier toutes les belles expériences qui nous les ont procurées ; il a fait cette vérification de la manière la plus propre à leur donner toute l'évidence et toute la certitude qu'on pouvait désirer. A l'aide de plusieurs instruments de physique, ingénieusement imaginés et perfectionnés, il est parvenu à déterminer la diminution de poids que souffrent les terres calcaires et les alcalis, privés de leur fluide élastique par leur combinaison avec un acide ; à mesurer et à peser la quantité de ce fluide ; enfin à reconnaître l'augmentation de poids qui arrivait à ces mêmes terres et alcalis, lorsqu'ils étaient rétablis dans leur premier état par leur réunion avec toute la quantité de fluide élastique qu'ils sont capables de reprendre ; et ce qu'il y a de plus satisfaisant dans les expériences de M. Lavoisier, c'est que ces diminutions et augmentations de poids se sont trouvées aussi justes et aussi correspondantes que puissent le permettre des expériences de physique faites avec toute l'exactitude dont elles sont susceptibles.

« Nous ne pouvons entrer ici dans le détail de ces expériences, parce qu'il serait impossible de les faire connaître sans transcrire l'ouvrage presque tout entier ; mais nous croyons devoir assurer à l'Académie, qui nous a chargé de les vérifier, que M. Lavoisier les a répétées presque toutes avec nous, et nous joignons à ce rapport la notice que nous en avons prise à mesure qu'elles se faisaient, signée et paraphée de nous ; on y verra, ainsi que dans l'ouvrage de M. Lavoisier, qu'il a soumis tous les résultats à la mesure, au calcul et à la balance, méthode rigoureuse, qui, heureusement pour l'avancement de la chimie, commence à devenir indispensable dans la pratique de cette science.

« Indépendamment des expériences déjà connues et publiées, dont l'ouvrage de M. Lavoisier contient la vérification avec toutes les circonstances que nous venons d'indiquer, ce même ouvrage en renferme beaucoup de neuves, et qui sont propres à l'auteur : il a soupçonné que le même fluide, qui par sa présence ou son absence changeait si considérablement les propriétés des terres et des alcalis, pouvait influer aussi sur les différents états des métaux et de leurs terres, et il s'est engagé sur ces objets dans une nouvelle suite d'expériences du même genre, c'est-à-dire faites avec la même exactitude que celles dont nous venons de parler : mais il annonce que la partie de ce travail qui concerne la cause de l'augmentation de poids des métaux par précipitation, n'est encore qu'ébauchée, quoique les expériences soient déjà très multipliées, et il se contente à cet égard d'exposer celles qui sont le plus essentiellement liées avec son objet principal, réservant les autres pour un mémoire particulier.

« Les expériences portent M. Lavoisier à croire que le fluide élastique se joint aux terres des métaux dans leurs dissolutions, précipitations et calcinations, et que c'est à son union qu'est dû l'état particulier des précipités et chaux métalliques, et surtout l'augmentation de leur poids.

« Les dissolutions du mercure et du fer dans l'acide nitreux ; la comparaison des poids des précipités de ces deux métaux, faits par la craie ou par la chaux, s'accordent assez bien avec cette nouvelle idée.

« On sait que dans le moment où se fait la révivification de la chaux d'un métal, lorsqu'on le fond avec de la poudre de charbon, il y a un gonflement et une véritable effervescence, assez considérable même, pour obliger à modérer beaucoup le feu dans l'instant de cette réduction : M. Lavoisier a fait cette opération dans des vaisseaux clos, et dans un appareil propre à retenir et à mesurer la quantité de fluide élastique qui se dégageait ; il l'a trouvée très considérable, et à peu près correspondante à la diminution du poids du métal réduit.

« Les calcinations qu'il a faites du plomb, de l'étain et de l'alliage de ces deux métaux, au foyer du grand verre ardent, sous des récipients plongés dans de l'eau ou du mercure, et disposés de manière à pouvoir mesurer la quantité d'air absorbé dans ces expériences, lui ont fait connaître qu'il y a, en effet, une diminution d'air sous le récipient, et elle est assez proportionnée à la portion du métal qui a été calciné. Il en a été de même de l'espèce de calcination par la voie humide, qui transforme en rouille certains métaux, et le fer en particulier, que M. Lavoisier a choisi pour son expérience. Ces tentatives lui ont donné lieu d'observer qu'il se dégage un peu d'eau dans la réduction du minium, même par le charbon le plus exactement calciné ; que la calcination des métaux, sous des récipients clos, n'a lieu que jusqu'à un certain point, et s'arrête ensuite sans pouvoir se continuer, même à l'aide de la chaleur la plus violente et la plus soutenue, et plusieurs autres phénomènes singuliers, qui lui ont fait naître des idées neuves et hardies ; mais M. Lavoisier, loin de se livrer à des conjectures, se contente de les proposer, une seule fois en deux mots, avec toute la réserve qui caractérise les physiciens éclairés et judicieux.

« L'examen des propriétés des fluides élastiques dégagés, soit dans les effervescences des terres et des alcalis avec les acides, soit dans celles des réductions métalliques, et la comparaison des effets qu'elles sont capables de produire sur les corps embrasés, sur l'eau de chaux et sur les animaux, ont fourni à M. Lavoisier la matière de beaucoup d'expériences intéressantes ; il ne s'est pas contenté d'éprouver ces fluides tels qu'ils sortent immédiatement des premières opérations ; il les a filtrés en quelque sorte à travers différentes liqueurs, telles que l'eau distillée et l'eau de chaux, contenues dans plusieurs bouteilles, communiquant ensemble par des siphons, et placées à la suite l'une de l'autre. Ces fluides ainsi filtrés ont été soumis aux mêmes épreuves que ceux qui ne l'avaient pas été ; et il a résulté de tout ce travail, que le fluide élastique, dégagé par la réduction du minium, a exactement les mêmes propriétés que celui qui s'exhale pendant les effervescences de la combinaison des terres calcaires et des alcalis avec les acides ; qu'ils ont l'un et l'autre la propriété de précipiter l'eau de chaux, d'éteindre les corps allumés et de tuer les animaux en un instant. M. Lavoisier pense que ces fluides sont composés l'un et l'autre d'une partie susceptible de se combiner avec l'eau, avec la chaux et autres substances, et d'une autre partie beaucoup plus difficile à fixer, susceptible jusqu'à un certain point d'entretenir la vie des animaux, et qui paraît se rapprocher beaucoup par sa nature de l'air de l'atmosphère ; que cette portion d'air commun est un peu plus considérable dans le fluide élastique, dégagé des réductions métalliques, que dans celui qui est dégagé de la craie ; que c'est dans la partie susceptible de se

combiner, que réside la propriété nuisible de ce même fluide, puisque M. Lavoisier a observé qu'il fait périr les animaux, d'autant moins promptement qu'il en a été dépouillé davantage ; enfin que rien ne met encore en état de décider si la partie combinable du fluide élastique des effervescences et des réductions est une substance essentiellement différente de l'air, ou si c'est l'air même auquel il a été ajouté, ou dont il a été retranché quelque chose, et que la prudence exige de suspendre encore son jugement sur cet article.

« Après toutes ces recherches, M. Lavoisier a voulu répéter les expériences de MM. Priestley, Cavendish et Rouelle, sur les propriétés et la vertu dissolvante de l'eau imprégnée de fluide élastique, dégagé des effervescences ; il y a joint l'examen de celles de l'eau, imprégnée du fluide élastique des réductions métalliques ; il a fait avec ces deux eaux gazeuses, les dissolutions de terre calcaire qui lui ont réussi comme aux physiciens que nous venons de nommer : ces eaux se sont aussi comportées de même avec la plupart des dissolutions métalliques, qu'elles ont plutôt éclaircies que précipitées ; enfin, elles ont donné une très légère teinte rougeâtre au sirop de violettes.

« Ces eaux gazeuses ont été ensuite saturées de craie, et elles ont présenté des effets fort différents ; elles ont très légèrement verdi le sirop de violettes, n'ont point précipité certaines dissolutions métalliques, en ont précipité d'autres plus ou moins promptement et abondamment, et enfin ont été précipitées elles-mêmes par les alcalis fixes et volatils, caustiques et non caustiques.

« L'ouvrage est terminé par des expériences sur la combustion du phosphore dans des vaisseaux clos. M. Lavoisier a bien constaté que, dans une grande quantité d'air non renouvelée, il ne peut brûler qu'une quantité limitée de phosphore, laquelle est d'environ six à sept grains sous un récipient contenant cent-neuf pouces cubes d'air ; que, par l'effet de cette combustion, il y a une diminution ou absorption d'environ un cinquième de cet air, et une augmentation correspondante dans le poids de l'acide phosphorique. Comme les acides et celui du phosphore en particulier sont très avides de l'humidité, et qu'il pouvait se faire que cette augmentation fût due à la partie aqueuse qu'on sait être toujours mêlée avec l'air ; que d'ailleurs on pouvait croire aussi que cette même partie aqueuse était nécessaire à l'entretien de la combustion, et que le phosphore cessait de brûler dès que l'air était expulsé ; M. Lavoisier a disposé son appareil de manière qu'il pouvait introduire dans le récipient de l'eau réduite en vapeur, dans le temps qu'il voulait de la combustion du phosphore ; et ayant fait cette épreuve de toutes les manières, il en a résulté que l'eau ne contribuait en rien à la combustion du phosphore, ni au dégagement de son acide, et il est resté très probable que tous ces phénomènes sont dus à la partie fixable de l'air. Le phosphore, le soufre, la poudre à canon, différents mélanges de soufre et de nitre, ont refusé constamment de brûler et de détoner dans le vide de la machine pneumatique, malgré l'application souvent réitérée du foyer d'un verre ardent de trois pouces de diamètre.

« Enfin, l'air dans lequel le phosphore avait cessé de brûler sous la cloche, faute de renouvellement, éprouvé sur les animaux, ne les a pas fait périr, comme celui des effervescences et des réductions métalliques, quoiqu'il éteignît

la bougie dans le moment même où il en touchait la flamme; circonstance remarquable, qui indique qu'il y a encore bien des choses importantes à découvrir sur la nature et les effets de l'air et des fluides élastiques qu'on obtient dans les combinaisons et les décompositions de beaucoup de substances. »

Nous n'ajouterons à ce rapport que les deux observations suivantes :

1° Pour réduire le minium, Lavoisier le mélangeait avec du charbon en poudre, mettait le mélange dans une coupelle placée sur un support dont la base reposait dans un vase rempli d'eau ; il recouvrait ensuite le support avec une cloche et, en aspirant l'air avec un siphon, il forçait l'eau à s'élever dans la cloche jusqu'à une certaine hauteur qu'il marquait avec une bande de papier.

Il introduisait ensuite dans la cloche une certaine quantité d'huile, qui venait former une nappe à la surface de l'eau, afin d'empêcher le contact du fluide élastique avec l'eau contenue dans la cloche. Alors, au moyen d'une lentille, il concentrait les rayons du soleil sur le mélange de minium et de charbon ; le minium se réduisait, et il se formait de l'acide carbonique, résultant de l'union de l'oxygène du minium avec le charbon, qui restait sous la cloche et faisait baisser le niveau de l'eau.

« Il paraît prouvé, d'après ces expériences, dit Lavoisier, que ce n'est pas le charbon seul qui produit le dégagement du fluide élastiqne observé ; ce n'est pas non plus le minium seul, puisque d'après les expériences de M. Hales, il ne donne que très peu d'air ; la majeure partie du fluide élastique dégagé résulte donc de l'union du charbon en poudre avec le minium. Cette dernière observation nous conduit insensiblement à des réflexions très importantes sur l'usage du charbon et des matières charbonneuses en général dans les réductions métalliques. Servent-elles, comme le pensent les disciples de M. Hales, à rendre au métal le phlogistique perdu? ou bien ces matières entrent-elles dans la composition même du fluide élastique? C'est sur quoi il me semble que l'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas de nous prononcer. »

Lavoisier, un peu plus tard, répondra à ces diverses questions (*Mémoire sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination* et *Mémoire sur la combustion en général*).

2° On s'étonne que Lavoisier, dont les expériences sont ordinairement si exactes, ait pu annoncer que l'air dans lequel le phosphore a brûlé ne fait pas périr les animaux comme celui des effervescences et des réductions métalliques (en présence du charbon), et que cette erreur ait été sanctionnée par Macquer, Le Roy, Cadet et Trudaire, les rapporteurs désignés par l'Académie pour examiner le travail de Lavoisier.

Lavoisier avait donné, en 1772, un mémoire sur la *Destruction du diamant par le feu*, dans lequel il exposait ses expériences sur cette pierre précieuse. En faisant brûler un diamant placé sous une cloche reposant sur l'eau, au moyen d'une lentille, il avait constaté, après l'expérience, que l'air renfermé dans la cloche troublait l'eau de chaux. Il se demanda si la production d'*air fixe* était due à la simple vaporisation du diamant, ou à la combinaison de la vapeur du diamant avec l'air ; mais il avouait qu'il lui était impossible, jusque là, de

répondre d'une façon positive. Il observa, en outre, que le diamant chauffé dans l'*air fixe* ne fait que se boursouffler, sans brûler, et que le charbon, chauffé dans l'air atmosphérique ou dans l'*air fixe*, se comporte exactement comme le diamant.

Dans son *Mémoire sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés, et sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquiert le métal pendant cette opération*, lu à l'Académie des Sciences en 1774, Lavoisier commence par réfuter la théorie de Boyle qui attribuait cette augmentation de poids à la pénétration de la flamme à travers le verre. Si cette augmentation de poids provenait réellement du feu, elle devrait avoir lieu pour le total de l'appareil, tandis qu'elle n'a lieu que pour le métal. Cette objection avait déjà été faite, cent ans auparavant, par le Père Chérubin d'Orléans : « Pour prouver la prétendue perméabilité du verre par cette expérience, dit celui-ci, Boyle devait, avant que d'ouvrir la retorte, la peser avec tout ce qu'elle contenait, afin de reconnaître si l'air extérieur (qu'il dit y faire irruption dedans avec bruit, lorsqu'on l'ouvre) n'a point causé de changement au premier poids que l'on aurait observé avant d'ouvrir la retorte; et le trouvant exactement le même, alors il aurait légitimement pu inférer le reste, et en conséquence, sa prétendue perméabilité du verre, qu'il n'a pu absolument sans cela : ce défaut était absolument essentiel en son expérience ; et, en effet, il aurait sans doute trouvé repesant la retorte, après l'avoir ouverte, qu'elle pesait davantage qu'auparavant, et je le prouve néanmoins. Je remarque : 1° que le métal s'était en partie calciné et réduit en chaux dans le vaisseau par l'action du feu ; 2° que lorsqu'il a ouvert la retorte, rompant son col, l'air extérieur y a fait irruption avec bruit, etc..... »

Dans le mémoire cité plus haut, Lavoisier décrit deux expériences faites avec soin. Après avoir introduit dans une cornue huit onces d'étain, sous forme de petits lingots, il étira son col à la lampe, la pesa et la plaça sur le feu jusqu'au moment où le métal commença à fondre, afin de laisser sortir une portion de l'air dilaté par le tube capillaire ; il ferma ensuite hermétiquement la cornue en fondant son extrémité capillaire à la lampe, sans l'enlever du feu ; cette opération avait pour but de diminuer les chances de rupture de l'appareil par l'air fortement dilaté. Il pesa ensuite la cornue ainsi préparée, la replaça sur le feu et chauffa jusqu'à ce que la calcination du métal ne fît plus de progrès. Il laissa refroidir la cornue et la repesa ; il constata ainsi que son poids n'avait pas varié. Il brisa alors l'extrémité du tube capillaire pour y laisser rentrer l'air, et pesa de nouveau la cornue. La différence de poids entre les deux dernières pesées indiquait le poids de l'air rentré dans la cornue. La différence entre le poids accusé par la première pesée et celui de la dernière pesée indiquait le poids de l'*air* combiné au métal pendant la calcination.

Lavoisier avertit que ces expériences sont dangereuses, et qu'il est prudent de se couvrir la figure avec un masque en fer-blanc portant des œillères en verre épais ; il recommande aussi de faire très exactement les pesées, en opérant avec des balances excessivement sensibles.

Voici les nombres trouvés dans l'expérience indiquée ci-dessus :

La cornue employée contenait 43 pouces cubiques d'air ou vingt et un grains;

il en sortit 12 pouces ou 5 grains 2/3 avant la fermeture hermétique ; les 8 onces d'étain fondu se calcinèrent en se recouvrant d'une pellicule et en présentant un grand nombre de flocons noirs légers. Après le refroidissement de la cornue, il rentra 3,13 grains d'air lorsqu'on l'ouvrit ; ces 3,13 grains d'air se retrouvèrent dans l'augmentation de poids de l'étain ; un cinquième de l'air avait donc disparu.

Dans la seconde expérience, Lavoisier employa une cornue beaucoup plus grande, qui avait 250 pouces cubiques de capacité ou qui contenait 120 grains d'air ; il en sortit 34,87 grains par la dilatation ; après la calcination, il rentra 10,06 grains d'air ; le poids de l'étain se trouva augmenté de 10 grains ; il y eut donc environ un huitième de l'air d'absorbé.

Lavoisier tira de ces deux expériences les conclusions suivantes : 1° On ne peut calciner qu'une quantité déterminée d'étain dans une quantité donnée d'air ; 2° cette quantité est proportionnellement plus grande dans un grand vase que dans un petit ; 3° les cornues, scellées hermétiquement, ne présentent aucune différence de poids avant et après la calcination ; l'augmentation de poids de l'étain ne vient donc ni du feu, ni d'une matière extérieure comme le pensait Boyle ; 4° dans la calcination de l'étain, l'augmentation du poids de ce métal est égale à la quantité d'air qu'il absorbe.

Lavoisier annonça, en outre, que, d'après quelques circonstances de ces expériences, il pensait que la portion d'air absorbée par les métaux était un peu plus dense que l'air atmosphérique, que l'air atmosphérique contenait deux parties différentes, l'une susceptible de se combiner avec les métaux, l'autre ne s'y combinant pas ; que la totalité de l'air n'était pas respirable ; que c'était la portion respirable qui se combinait avec les métaux ; que la portion restante était une espèce de *mofette*, ne pouvant servir ni à la respiration, ni à la calcination ; que, lorsqu'on calcinait les métaux, on faisait une espèce d'analyse de l'air.

A la suite de son mémoire, il inséra l'extrait d'une lettre de Beccaria, à lui adressée, dans laquelle une expérience faite par ce physicien confirmait complètement les siennes.

En 1775, Lavoisier lut devant l'Académie un *Mémoire sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination et qui en augmente le poids*, dans lequel il prouve que l'air qui se dégage des *chaux* métalliques fortement chauffées est le plus respirable et le plus propre à la combustion, que le charbon qui sert à leur réduction se détruit tout entier et se combine avec le fluide élastique contenu dans la chaux métallique, et que l'*air fixe* qui en résulte n'y était pas véritablement contenu. Il appuya ses affirmations sur les expériences suivantes :

Il chauffa une once de *précipité per se* (oxyde rouge de mercure) mélangé avec 48 grains de charbon en poudre ; il obtint ainsi 64 pouces cubiques d'*air fixe*, tuant les animaux, éteignant les bougies et précipitant l'eau de chaux ; il en conclut que le précipité *per se* est une véritable chaux métallique.

Dans une seconde expérience, il chauffa une once de ce précipité *per se* dans une cornue recourbée de deux pouces de capacité, et recueillit ainsi 78 pouces

cubiques d'*air*, tandis qu'il restait dans la cornue 7 gros 18 grains de mercure réduit.

Cet air ne s'unissait pas aux alcalis, ne précipitait pas l'eau de chaux, était plus propre à la respiration, à la calcination et à la combustion que l'air atmosphérique ; c'est cet air qui se fixe aux métaux pendant leur calcination.

Il annonce à la fin de cet opuscule, qu'il fera connaître, dans un autre mémoire, la formation de l'*air fixe* par le charbon et l'air éminemment respirable.

L'année suivante (20 avril 1776), Lavoisier lut à l'Académie des sciences son *Mémoire sur l'existence de l'air dans l'acide nitreux, et sur les moyens de décomposer et de recomposer cet acide*, dans lequel il démontre que l'acide nitreux contient de l'*air vital*.

« C'est un fait généralement reconnu aujourd'hui, dit-il, qu'il se dégage de presque toutes les solutions métalliques dans les acides, des émanations élastiques, des espèces d'air dont les propriétés diffèrent suivant la nature des acides à l'aide desquels on est parvenu à les former.

« Ce n'est point du métal que proviennent les différentes espèces d'air, ainsi que j'aurai plusieurs occasions de le faire voir ; elles sont dues à la décomposition de l'acide lui-même, et j'ai entrevu qu'il pouvait en résulter un moyen simple d'analyser les acides ; il m'a semblé, par exemple, qu'en faisant dissoudre du mercure dans l'acide nitreux, en recueillant les différents principes qui s'échappent de cette combinaison, enfin en observant attentivement les phénomènes qu'elle présente depuis le premier instant de la dissolution jusqu'à ce que le mercure, après avoir successivement passé par l'état de sel mercuriel et de précipité rouge, reparaisse enfin sous sa forme métallique, j'acquerrais infailliblement des lumières sur la nature des principes qui entrent dans la composition de l'acide nitreux......

« J'ai pris, en conséquence, un petit matras à long col et étroit, que j'ai courbé à la lampe, de manière que l'extrémité de ce col pût s'engager sous une cloche de cristal pleine d'eau et plongée dans un vase plein d'eau ; j'y ai introduit deux onces d'acide nitreux légèrement fumant, dont le poids était à celui de l'eau distillée dans le rapport de 131,607 à 100,000 ; j'y ai ajouté 2 onces 1 gros de mercure, et j'ai chauffé légèrement pour accélérer la dissolution.

« Comme l'acide était fort concentré, l'effervescence a été vive et le dégagement très rapide ; j'ai reçu l'air qui se dégageait dans différentes cloches, afin de pouvoir reconnaître les différences qui pourraient se rencontrer entre celui du commencement et celui de la fin de l'effervescence, en supposant qu'il y en eût. Lorsque l'effervescence a été finie et que tout le mercure a été dissous, j'ai continué de faire chauffer dans le même appareil : bientôt il a succédé à l'effervescence un mouvement d'ébullition, pendant lequel la production d'air a continué presqu'en aussi grande abondance qu'auparavant ; j'ai continué ainsi jusqu'à ce que tout le fluide ayant passé ou par la voie de distillation ou sous forme de vapeurs élastiques ou d'air, il ne m'est plus resté dans le matras que du sel mercuriel blanc, sous forme pâteuse plus sèche qu'humide, et qui commençait à jaunir à la surface. La quantité d'air obtenue jusqu'à cette époque était de 190 pouces cubiques environ, c'est-à-dire de près de quatre pintes ; tou

cet air était de nature uniforme et ne différait en rien de ce que M. Priestley a nommé *air nitreux*.

« En continuant l'opération, je me suis aperçu qu'il s'élevait du sel mercuriel des vapeurs rouges semblables à celles de l'acide nitreux ; mais cette circonstance n'a pas duré longtemps, et l'air contenu dans la partie vide du matras a recouvré sa transparence. Ayant mis à part l'air qui avait passé pendant la durée des vapeurs rouges, il s'est trouvé 10 à 12 pouces d'un air fort différent de celui qui avait passé jusqu'alors et qui ne paraissait différer de l'air commun que parce que les lumières y brûlaient un peu mieux. En même temps, le sel mercuriel s'était converti en un beau précipité rouge, et, ayant continué de le pousser à un degré de feu modéré, j'en ai obtenu, en sept heures de temps, 224 pouces cubiques d'un air beaucoup plus pur que l'air commun, dans lequel les lumières brûlaient avec une flamme beaucoup plus grande, beaucoup plus large et beaucoup plus vive, et qu'à tous ces caractères je n'ai pu méconnaître pour être le même que j'avais retiré de la chaux de mercure, connue sous le nom de *mercure précipité per se*, et que M. Priestley a retiré d'un grand nombre de substances en les traitant par l'esprit de nitre. A mesure que cet air s'était dégagé, le mercure s'était réduit, et j'ai retrouvé, à quelques grains près, les 2 onces 1 gros de mercure que j'avais employés dans la dissolution ; cette petite perte pouvait provenir d'un peu de sublimé jaune et rouge qui s'était attaché au dôme de la cornue.

« Le mercure étant sorti de cette expérience comme il y était entré, c'est-à-dire sans altération, ni dans sa qualité, ni même sensiblement dans son poids, il est évident que les 426 pouces cubiques d'air que j'avais obtenus ne pouvaient avoir été produits que par la décomposition de l'acide nitreux ; j'étais donc en droit d'en conclure que 2 onces d'acide nitreux sont composés : 1° de 190 pouces d'air nitreux ; 2° de 12 pouces d'air commun ; 3° de 224 pouces d'air, meilleur que l'air commun ; 4° de flegme ; mais comme il était prouvé, d'après les expériences de M. Priestley, que la petite portion d'air que j'avais obtenue dans l'état d'air commun ne pouvait être autre chose qu'un air meilleur que l'air commun, dont la qualité supérieure avait été altérée par un mélange d'air nitreux dans la transition ou passage de l'un à l'autre, je puis rétablir la quantité de ces deux airs, telle qu'elle était avant leur mélange, et supposer que les 12 pouces d'air commun que j'ai obtenus étaient dûs à un mélange de 36 pouces d'air nitreux et de 14 pouces d'air meilleur que l'air commun.

Après avoir fait l'analyse de l'acide nitreux, Lavoisier en opéra la synthèse :

« Il était donc évident que l'acide nitreux, par sa combinaison avec le mercure, avait été résolu en deux airs, qui, séparément, n'étaient point acides ; il ne s'agissait plus que de remêler ensemble ces deux airs, et de voir s'il en résultait un acide, et si cet acide serait celui du nitre. J'ai, en conséquence, rempli d'eau un tube qui était fermé par un bout, et dont la longueur était divisée en portions égales en volume par un trait de lime : j'ai renversé ce tube ainsi rempli d'eau dans un autre vase également rempli d'eau ; j'y ai introduit sept parties et un tiers de l'air nitreux ci-dessus, et j'y ai mêlé tout à la fois quatre parties de l'air plus pur que l'air commun, que j'avais mesurées dans un autre

tube séparé; dans le premier instant du mélange, les onze parties et un tiers d'air ont occupé 12 à 13 mesures, mais, l'instant d'après, les deux airs se sont pénétrés, se sont combinés, il s'est formé des vapeurs très rouges d'esprit de nitre fumant, qui ont été sur le champ condensées par l'eau, et, en quelques secondes, les onze parties et un tiers d'air ont été réduites à un tiers de mesure environ, c'est-à-dire à la trente-quatrième partie de leur volume originaire.

« L'eau contenue dans le tube s'est trouvée sensiblement acide à la suite de cette opération, ou plutôt elle n'était autre chose qu'un acide nitreux faible; en saturant d'alcali, j'en ai obtenu du véritable nitre par évaporation. »

En 1877, Lavoisier étudia la formation de l'acide phosphorique dans un mémoire intitulé : *Sur la combustion du phosphore de Kunckel et sur la nature de l'acide qui résulte de cette combustion.* Voici le résumé des expériences et des résultats qui y sont contenus :

1° Il ne se brûle que 1 grain de phosphore par 16 à 18 pouces cubiques d'air; le phosphore s'éteint ensuite ;

2° De nouveau phosphore, introduit sous la cloche, ne s'y allume plus;

3° Il se forme des flocons blancs et comme neigeux d'acide phosphorique ;

4° D'abord l'air se dilate, ensuite il diminue d'un cinquième ou d'un sixième de son volume ;

5° Ces flocons acides pèsent deux fois et demi le phosphore brûlé; ainsi 1 grain de phosphore donne deux grains et demi d'acide phosphorique ;

6° La quantité d'air absorbé répond à cette augmentation, puisque pour chaque grain de phosphore brûlé, il y a trois pouces cubiques d'air absorbé, qui pèsent à peu près un grain et demi ;

7° L'air ainsi diminué est plus léger que l'air atmosphérique, il ne peut servir ni à la respiration ni à la combustion, et c'est de la *mofette atmosphérique*;

8° En ajoutant à cet air un cinquième de son volume *d'air déphlogistiqué*, tiré du plomb ou du mercure réduits en chaux, on en refait de l'air respirable, et servant à la combustion, comme il était avant la combustion de phosphore ;

9° On peut défaire et refaire ainsi l'air atmosphérique plusieurs fois par ce procédé, en ayant soin d'ajouter à chaque fois un peu plus d'air pur, parce que la proportion de *mofette* augmente ;

10° L'air atmosphérique contient environ un quart d'air déphlogistiqué, et le phosphore n'absorbe qu'un cinquième du volume de l'air atmosphérique;

11° L'air est donc composé d'un quart d'air déphlogistiqué et de trois quarts de *mofette*, espèce de gaz encore inconnu.

Dans ses *Expériences sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leur poumon* (lu le 3 mars 1777 à l'Académie), Lavoisier indique, dès le commencement, les expériences qu'il institua pour déterminer la composition de l'air atmosphérique.

« J'ai renfermé, dit-il, dans un appareil convenable, et dont il serait difficile de donner une idée sans le secours de figures, 50 pouces cubiques d'air commun ; j'ai introduit dans cet appareil 4 onces de mercure très pur, et j'ai procédé à la calcination de ce dernier, en l'entretenant, pendant douze jours, à un degré de chaleur presque égal à celui qui est nécessaire pour le faire bouillir.

« Il ne s'est rien passé de remarquable pendant le premier jour; le mercure, quoique non bouillant, était dans un état d'évaporation continuelle : il tapissait l'intérieur des vaisseaux de gouttelettes, d'abord très fines, qui allaient ensuite peu à peu en augmentant, et qui, lorsqu'elles avaient acquis un certain volume, retombaient d'elles-mêmes au fond du vase. Le second jour, j'ai commencé à voir nager, sur la surface de mercure, de petites parcelles rouges, qui, en peu de jours, ont augmenté en nombre et en volume; enfin, au bout de douze jours, ayant cessé le feu et laissé refroidir les vaisseaux, j'ai observé que l'air qu'ils contenaient était diminué de 8 à 9 pouces cubiques, c'est-à-dire environ d'un sixième de son volume; en même temps, il s'était formé une portion assez considérable, et que j'ai évalué environ à 45 grains de mercure précipité *per se*, autrement dit de chaux de mercure.

« Cet air, ainsi diminué, ne précipitait nullement l'eau de chaux; mais il éteignait les lumières, il faisait périr en peu de temps les animaux qu'on y plongeait, il ne donnait presque plus de vapeurs rouges avec l'air nitreux, il n'était plus sensiblement diminué par lui; en un mot, il était dans un état absolument méphitique.

« On sait, par les expériences de M. Priestley et par les miennes, que le mercure précipité *per se* n'est autre chose qu'une combinaison de mercure, avec un douzième environ de son poids, d'un air beaucoup meilleur et beaucoup plus respirable, s'il est permis de se servir de cette expression, que l'air commun : il paraissait donc prouvé que, dans l'expérience précédente, le mercure, en se calcinant, avait absorbé la partie la meilleure, la plus respirable de l'air, pour ne laisser que la partie méphitique ou non respirable ; l'expérience suivante m'a confirmé de plus en plus cette vérité.

« J'ai soigneusement rassemblé les 45 grains de chaux de mercure qui s'étaient formés pendant la calcination précédente ; je les ai mis dans une très petite cornue de verre, dont le col, doublement recourbé, s'engageait dans une cloche remplie d'eau, et j'ai procédé à la réduction sans addition. J'ai retrouvé, par cette opération, à peu près la même quantité d'air qui avait été absorbée par la calcination, c'est-à-dire 8 à 9 pouces cubiques environ, et, en recombinant ces 8 à 9 pouces avec l'air qui avait été vicié par la calcination du mercure, j'ai rétabli ce dernier assez exactement dans l'état où il était avant la calcination, c'est-à-dire dans l'état d'air commun ; cet air, ainsi rétabli, n'éteignait plus les lumières, il ne faisait plus périr les animaux qui le respiraient, enfin, il était presque autant diminué par l'air nitreux que l'air atmosphérique.

« Voilà l'espèce de preuve la plus complète à laquelle on puisse arriver en chimie, la décomposition de l'air et sa recomposition, et il en résulte évidemment : 1° que les cinq sixièmes de l'air que nous respirons sont, ainsi que je l'ai déjà annoncé dans un précédent mémoire, dans l'état de mofette, c'est-à-dire incapable d'entretenir la respiration des animaux, l'inflammation et la combustion des corps ; 2° que le surplus, c'est-à-dire un cinquième seulement du volume de l'air de l'atmosphère est respirable ; 3° que, dans la calcination du mercure, cette substance métallique absorbe la partie salubre de l'air, pour ne laisser que la mofette ; 4° qu'en rapprochant ces deux parties de l'air ainsi sé-

parées, la partie respirable et la partie méphitique, on refait de l'air semblable à celui de l'atmosphère.

« Ces vérités premières sur la calcination des métaux vont nous conduire à des conséquences simples sur la respiration des animaux, et, comme l'air qui a servi quelque temps à l'entretien de cette fonction vitale a beaucoup de rapport avec celui dans lequel les métaux ont été calcinés, les connaissances relatives à l'un vont naturellement s'appliquer à l'autre.

« J'ai mis un moineau franc sous une cloche de verre remplie d'air commun et plongée dans une jatte pleine de mercure ; la partie vide de la cloche était de 31 pouces cubiques ; l'animal n'a paru nullement affecté pendant les premiers instants, il était seulement un peu assoupi ; au bout d'un quart d'heure, il a commencé à s'agiter, sa respiration est devenue pénible et précipitée, et, à compter de cet instant, les accidents ont été en augmentant ; enfin, au bout de 55 minutes, il est mort avec des espèces de mouvements convulsifs. Malgré la chaleur de l'animal, qui, nécessairement avait dilaté, pendant les premiers instants, l'air contenu dans la cloche, il y a eu une diminution sensible de volume ; cette diminution était d'un quarantième environ à la fin du premier quart d'heure ; mais, loin d'augmenter ensuite, elle s'est trouvée un peu moindre au bout d'une demi-heure, et, lorsque après la mort de l'animal, l'air contenu sous la cloche a eu repris la température du lieu où se faisait l'expérience, la diminution ne s'est plus trouvée que d'un soixantième tout au plus.

« Cet air qui avait été ainsi respiré par un animal, était devenu fort différent de l'air de l'atmosphère ; il précipitait l'eau de chaux ; il éteignait les lumières ; il n'était plus diminué par l'air nitreux ; un nouvel oiseau que j'y ai introduit n'y a vécu que quelques instants ; enfin, il était entièrement méphitique, et, à cet égard, il paraissait assez semblable à celui qui était resté après la calcination du mercure.

« Cependant un examen plus approfondi m'a fait apercevoir deux différences très remarquables entre ces deux airs, je veux dire entre celui qui avait servi à la calcination du mercure et celui qui avait servi à la respiration du moineau franc ; premièrement, la diminution de volume avait été beaucoup moindre dans ce dernier que dans le premier ; secondement, l'air de la respiration précipitait l'eau de chaux, tandis que l'air de la calcination n'y occasionnait aucune altération.

« Cette différence, d'une part, entre ces deux airs, et, de l'autre, la grande analogie qu'ils présentaient, à beaucoup d'égards, m'a fait présumer qu'il se compliquait dans la respiration deux causes, dont probablement je ne connaissais encore qu'une seule, et, pour éclaircir mes soupçons à cet égard, j'ai fait l'expérience suivante.

« J'ai fait passer sous une cloche de verre remplie de mercure et plongée dans du mercure, 12 pouces d'air vicié par la respiration, et j'y ai introduit une petite couche d'alcali fixe caustique ; j'aurai pu me servir d'eau de chaux pour le même usage, mais le volume qu'il aurait été nécessaire d'employer aurait été trop considérable et aurait nui au succès de l'expérience.

« L'effet de l'alcali caustique a été d'occasionner dans le volume de cet air

une diminution de près d'un sixième ; en même temps, l'alcali a perdu sa causticité ; il a acquis la propriété de faire effervescence avec les acides ; et il s'est cristallisé sous la cloche même en rhomboïdes très réguliers ; propriétés que l'on sait ne pouvoir lui être communiquées qu'autant qu'on le combine avec l'espèce d'air ou de gaz connue sous le nom d'*air fixe*, et que je nommerai dorénavant *acide crayeux aériforme* ; d'où il résulte que l'air vicié par la respiration contient près d'un sixième d'un acide aériforme, parfaitement semblable à celui qu'on retire de la craie.

« Loin que l'air qui avait été ainsi dépouillé de sa partie fixable par l'alcali caustique eût été rétabli par là dans l'état d'air commun, il s'était, au contraire, rapproché davantage de l'air qui avait servi à la calcination du mercure, ou plutôt il n'était plus qu'une seule et même chose ; comme lui, il faisait périr les animaux, il éteignait les lumières ; enfin, de toutes les expériences de comparaison que j'ai faites avec ces deux airs, aucune ne m'a paru laisser apercevoir entre eux la moindre différence.

« Mais l'air qui a servi à la calcination du mercure n'est autre chose, comme on l'a vu plus haut, que le résidu méphitique de l'air de l'atmosphère, dont la partie éminemment respirable s'est combinée avec le mercure pendant la calcination; donc l'air qui a servi à la respiration, lorsqu'il a été dépouillé de la portion d'acide crayeux aériforme qu'il contient, n'est également qu'un résidu d'air commun privé de sa partie respirable ; et, en effet, en ayant combiné avec cet air environ un quart de son volume d'air éminemment respirable, tiré de la chaux du mercure, je l'ai rétabli dans son premier état, et je l'ai rendu aussi propre que l'air commun, soit à la respiration, soit à l'entretien des lumières, de la même manière que je l'avais fait avec l'air qui avait été vicié par la calcination des métaux.

« Il résulte de ces expériences que, pour ramener à l'état d'air commun et respirable l'air qui a été vicié par la respiration, il faut opérer deux effets : 1° enlever à cet air par la chaux ou par un alcali caustique, la portion d'acide crayeux aériforme qu'il contient ; 2° lui rendre une quantité d'air éminemment respirable, ou déphlogistiqué, égale à celle qu'il a perdue. La respiration, par une suite nécessaire, opère l'inverse de ces deux effets, et je me trouve, à cet égard, conduit à deux conséquences également possibles, et entre lesquelles l'expérience ne m'a pas mis encore en état de prononcer.

« En effet, d'après ce qu'on vient de voir, on peut conclure qu'il arrive de deux choses l'une par l'effet de la respiration : ou la portion d'air éminemment respirable contenue dans l'air de l'atmosphère est convertie en acide crayeux aériforme en passant par le poumon ; ou bien il se fait un échange dans ce viscère : d'une part, l'air éminemment respirable est absorbé, et, de l'autre, le poumon restitue à la place une portion d'acide crayeux aériforme presque égale en volume. »

Les conclusions de Lavoisier sont les suivantes :

On peut dit-il regarder comme prouvé :

« 1° Que la respiration n'a d'action que sur la portion d'air pur, d'air éminemment respirable, contenue dans l'air de l'atmosphère ; que le surplus, c'est-à-

dire la partie méphitique, est un milieu purement passif, qui entre dans le poumon et en ressort à peu près comme il y était entré, c'est-à-dire sans changement et sans altération ;

« 2° Que la calcination des métaux dans une portion donnée d'air de l'atmosphère n'a lieu, comme je l'ai déjà annoncé plusieurs fois, que jusqu'à ce que la portion de véritable air, d'air éminemment respirable, qu'il contient, ait été épuisée et combinée avec le métal ;

« 3° Que, de même, si l'on enferme des animaux dans une quantité donnée d'air, ils y périssent lorsqu'ils ont absorbé ou converti en acide crayeux aériforme la moyenne partie de la portion respirable de l'air, et lorsque ce dernier est réduit à l'état de mofette ;

4° Que l'espèce de mofette qui reste après la calcination des métaux ne diffère en rien, d'après toutes les expériences que j'ai faites, de celle qui reste après la respiration des animaux, pourvu toutefois que cette dernière ait été dépouillée, par la chaux ou par les alcalis caustiques, de sa partie fixable, c'est-à-dire de l'acide crayeux aériforme qu'elle contenait ; que ces deux mofettes peuvent être substituées l'une à l'autre dans toutes les expériences, et qu'elles peuvent être ramenées toutes deux à l'état de l'air atmosphérique par une quantité d'air éminemment respirable égale à celle qu'ils ont perdue.

« Une nouvelle preuve de cette dernière vérité, c'est que, si l'on augmente ou si l'on diminue, dans une quantité donnée d'air de l'atmosphère, la quantité de véritable air, d'air éminemment respirable qu'elle contient, on augmente ou on diminue dans la même proportion la quantité de métal qu'on peut y calciner, et, jusqu'à un certain point, le temps que les animaux peuvent y vivre. »

Nous arrêterons là l'analyse des mémoires de Lavoisier, non parce que les suivants sont moins importants ou moins intéressants que ceux qui viennent d'être cités, mais parce que, à partir de cette époque, la chimie pneumatique est créée, et qu'elle est assise sur des bases scientifiques solides que l'on ne parviendra pas à ébranler.

Travaux des chimistes contemporains de Lavoisier. — Pendant que Lavoisier accomplissait ces mémorables travaux, l'étude de la chimie se poursuivait avec une grande activité, tant en France qu'à l'étranger.

Bayen. — En 1774, Bayen, ayant traité 6 onces et demie de mercure par l'acide nitrique, et converti ensuite le sel mercuriel en précipité rouge, constata que le métal avait augmenté de 3 gros 24 grains. En réduisant par le feu une once de précipité *per se,* il recueillit 54 grains de fluide élastique.

Bayen insiste sur la formation du précipité *per se* par la calcination du mercure à l'air ; le métal a manifestement, pendant cette opération, acquis un principe nouveau, car il pèse plus qu'auparavant. Ce ne sont pas les particules ignées qui pénètrent le métal, ni l'*acidum pingue* de Meyer qui s'y unit ; le feu de nos fourneaux, dit Bayen, pourrait bien n'être qu'une cause instrumentale dont l'effet est de disposer le métal et le fluide élastique à la combinaison, ainsi qu'on le remarque dans une infinité d'autres opérations de ce genre, et notamment

dans les fourneaux d'affinage, dans lesquels l'air versé par les gros soufflets sur la surface du métal fondu opère, avec une vitesse incroyable, la calcination du plomb. C'est donc dans l'air que les métaux puisent le principe qui les calcine en les augmentant de poids.

On voit que Bayen avait une idée exacte de la calcination, et qu'il était, sur ce sujet, de l'avis de J. Rey, dont il avait tiré l'ouvrage de l'oubli quelque temps auparavant.

Bayen avait enfermé souvent dans ses vaisseaux le gaz oxygène, il l'avait mesuré, il avait constaté qu'il est plus lourd que l'air. et cependant il n'eut jamais l'idée d'en examiner les propriétés. Il lui aurait suffi de plonger une bougie allumée dans le gaz qui résulte de la décomposition du précipité *per se* par la chaleur, pour découvrir l'oxygène. « Lui-même, disait Fourcroy en 1796, en repassant dans son esprit les circonstances de ces expériences, est encore aujourd'hui frappé de cette singularité. »

Priestley. — Mais la découverte de l'oxygène était réservé à Priestley. Le 1er août 1774, le chimiste anglais, voulant extraire l'air de différentes substances, exposa au foyer d'une lentille, de 12 pouces de diamètre et de 20 pouces de foyer, une certaine quantité de précipité *per se* enfermé sous une cloche reposant sur le mercure. Il plongea dans le gaz ainsi obtenu une bougie allumée, et fut grandement surpris de voir la flamme y briller avec éclat ; il constata, en outre, que ce gaz était plus propre à la respiration que l'air ordinaire. D'après la théorie qu'il s'était formée sur l'influence de l'air dans la combustion et la respiration, il donna à ce gaz le nom d'*air déphlogistiqué*.

Voici le résumé des principales découvertes de Priestley, qui intéressent la chimie pneumatique :

En 1772, en traitant le cuivre par l'acide nitrique, il découvrit l'air nitreux (bioxyde d'azote) ; il constata que ce gaz est irrespirable et qu'il a la propriété de devenir rutilant au contact de l'air.

A la même époque, il obtint l'azote en faisant brûler du charbon, allumé au moyen d'une lentille, dans une cloche reposant sur la cuve à eau.

En mettant le bioxyde d'azote en contact avec de la limaille de fer humide, il recueillit du protoxyde d'azote ; mais il confondit ce gaz avec l'oxygène.

Il prépara pour la première fois l'acide chlorhydrique gazeux ; il recueillit ce gaz sur la cuve mercure et fit connaître ses principales propriétés. Il obtint également, le premier, le gaz ammoniac et l'acide sulfureux.

En examinant les produits gazeux de la distillation du bois, il recueillit l'hydrogène bicarboné, mais il confondit ce gaz avec l'*air inflammable* (hydrogène) ; il ne put pas non plus nettement distinguer l'oxyde de carbone, qui se produisait dans cette même opération, d'avec les autres gaz inflammables.

Après avoir décrit la découverte de l'oxygène par Priestley, Fourcroy porte le jugement suivant sur le chimiste anglais :

« En parlant ici d'une des plus importantes découvertes de Priestley, l'ordre devrait nous conduire à parler de suite et sans interruption de ses travaux ; mais malgré toute l'admiration qu'ils nous inspirent, malgré le brillant et juste éclat

dont le nom de ce physicien célèbre est environné, et tout en reconnaissant l grands services qu'il a rendus à la science, et les nouveautés dont il l'a enrichi nous nous trouvons dans une impossibilité presque absolue de rendre un comp exact de ses découvertes successives et d'offrir même un tableau propre à donner une idée suffisante à ceux de nos lecteurs qui ne les connaîtraient p Tout en contribuant singulièrement à l'amélioration et à l'agrandissement de physique de l'air, Priestley s'est placé, pour ainsi dire, hors de rang, et presq au-delà de l'histoire de la science; il n'est pas possible de l'atteindre; ses p sont souvent immenses, mais toujours irréguliers : il a tant multiplié ses ex riences, que leur récit offre mille oppositions, mille contrastes, et même c contrariétés au milieu desquelles la vérité semble échapper sans cesse. L'ex rience d'aujourd'hui contredit celle d'hier; pour rectifier perpétuellement et c riger de premiers aperçus, Priestley détruit ce qu'il a bâti ; ses théories m chent avec la même incertitude; elles sont vacillantes et mobiles comme les sultats de ses expériences ; c'est une richesse de faits nouveaux tellement pr sés, qu'il ne lui a jamais été possible de les disposer méthodiquement; et comr ses idées ont varié avec ses découvertes, comme elles ont suivi les oscillatio perpétuelles de ses recherches, il n'est pas plus permis encore à l'historien saisir la chaîne qui les lie, et d'en offrir une série méthodique, qu'il ne l'a été l'auteur lui-même de les présenter dans un ordre capable de les rapprocher, les comparer, d'en faire un tout d'une seule pièce. Ce désordre ou plutôt cet in rangement qui tient à la nature même des recherches du célèbre Priestley, mode qu'il avait adopté pour les publier à mesure qu'elles se présentaient à l au goût qu'il avait pour les expériences, à la rapidité même qui distinguait travaux, et plus encore peut-être au peu d'habitude qu'il avait en chimie p prement dite, comme il nous l'apprend lui-même; ce désordre, dis-je, est très si gulièrement frappant pour celui qui vient de parcourir et d'étudier toute la su des travaux de Lavoisier. Ici tout est régulier, méthodique, ordonné ; tout m che avec précision : on voit dans toute la série d'un immense travail la mê pensée mère qui plane sur les détails, qui les rapproche, qui les lie, qui les ra porte à un centre commun. Dans les ouvrages de Priestley au contraire, u foule d'expériences, de découvertes s'offre de toutes parts ; vous êtes accabl étourdi par le nombre et la diversité des faits nouveaux, mais en même tem frappé de leur incohérence, de leur opposition, de leur contrariété ; vous fait de vains efforts pour rapprocher, pour réunir tant de résultats différents, ta de pièces éparses. Les recherches de Lavoisier vous éclairent également da une route droite et large, où vos pas sont assurés et certains ; les expériences Priestley ouvrent à vos yeux mille routes nouvelles, mais sans communicati entre elles, sans rendez-vous commun, sans que vous puissiez apercevoir vous allez, et quand vous vous reposerez : l'un vous appelle et vous entraî dans un chemin bien tracé, vers un but que vous apercevez toujours ; l'aut vous promène dans des sentiers irréguliers, dans des détours dont vous n'ape cevez jamais l'issue ; on peut exactement comparer le travail de Lavoisier à échevcau formé d'un seul fil qu'on dévide avec facilité, et celui de Priestley un peloton composé d'un grand nombre de fils différents par la grosseur, la co leur, l'étendue, et qui n'ont presque aucune liaison, aucun rapport entre eux.

« Cette comparaison ne doit rien faire perdre de l'admiration que méritent les expériences de Priestley : leur nombre immense, leurs résultats différents, leur peu de rapport même entre elles, en ôtant à l'historien la possibilité d'en offrir un tableau régulier et suivi, lui impose le devoir d'en parler souvent, de revenir sans cesse sur ses découvertes, de le faire paraître perpétuellement sur les routes historiques qu'il parcourt ; et tel est en effet le véritable point de vue sous lequel nous devons faire envisager ici l'influence que Priestley a excercé dans la révolution chimique : sa présence est, pour ainsi dire, constante à tous les points, à toutes les scènes, à tous les actes de cette révolution : souvent même il commence les époques par quelque découverte brillante et singulière, comme celles de l'air nitreux, de l'air déphlogistiqué, des airs acides, de l'air alcalin; mais il ne suit pas la route qu'il a ouverte ; d'autre s'y engagent et s'y avancent plus loin, ou en changent même la direction, tandis que Priestley découvre une autre carrière, qu'il livre sur le champ à l'exploitation de tous les physiciens. Le nom de cet homme célèbre est donc attaché à presque toutes les découvertes modernes sur les fluides élastiques ; il a participé à presque toutes ; mais il ne les a presque jamais poussées aussi loin que ceux qui les ont reprises après lui ; il a fourni des matériaux immenses à l'édifice que les Français ont élevé ; il n'y a presque pas une pierre de cet édifice qui ne doive porter son nom, mais il n'a ni donné aucun dessin qui pût servir à ce monument, ni concouru à son ordonnance, ni contribuer à en lier les différentes parties : au contraire même, il s'est quelque temps opposé à son élévation, il a combattu contre son établissement, il a même cru que ses fondements étaient peu solides, et une partie de ses derniers travaux a été consacrée à cette opposition ; mais la théorie française est sortie plus forte et plus brillante de cet honorable combat, et la postérité n'oubliera pas avec quelle générosité, avec quelle noblesse, les chimistes français, en luttant longtemps contre tous les obstacles qu'on leur a opposés, ont appelé tous les physiciens de l'Europe à partager l'honneur d'une victoire aussi remarquable. »

Bergman. — En 1773, Bergman, professeur de chimie à Upsal, publia, dans les Mémoires de l'Académie de Stockolm, une courte dissertation sur l'air fixe ; l'année suivante, il lut, à la Société des Sciences d'Upsal, un mémoire sur ce même gaz, dans lequel il décrit, avec clarté et exactitude, ses propriétés, sa préparation et ses combinaisons avec différents corps. Il donna à l'*air fixe* le nom d'*acide aérien*, et montra qu'il réagit comme un acide faible sur les matières colorantes.

Il faut remarquer au sujet de l'acidité de l'air fixe, que Hoffmann (1660-1742) avait, avant Bergman, reconnu que ce gaz, qu'il appelle *esprit minéral*, est de nature acide parce que, étant dissous dans l'eau, il rougit la teinture de tournesol. C'est en étudiant les eaux gazeuses qu'il avait découvert ce fait. Il savait que les bulles qui se dégagent de ces eaux sont dues à ce fluide élastique, et que c'est ce même fluide qui fait éclater les bouteilles remplies d'eaux gazeuses lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Bergman préparait l'acide aérien par trois procédés différents :

1° Il attaquait du spath calcaire grossièrement pulvérisée par de l'acide sulfurique. L'appareil employé pour recueillir ce gaz était semblable à celui de Hales. Il a soin de prévenir qu'il ne faut engager l'extrémité du tube à dégagement sous la fiole pleine d'eau, que lorsque l'air atmosphérique a été entièrement chassé par le gaz qui se dégage de la réaction de l'acide sur le carbonate de chaux.

2° Il calcinait de la magnésie carbonatée dans une cornue en verre vert placée dans un creuset rempli de gypse. « J'emploie une cornue de verre, dit-il, parce que j'ai souvent observé que celles d'argile laissaient passer le fluide élastique par de petites fentes imperceptibles à l'œil. »

3° Par la fermentation. « Tous les corps fermentants sont également bons », dit Bergman ; mais il employait de préférence un mélange de 20 onces de ferment de bière et 200 pouces cubiques d'eau.

Afin d'obtenir l'acide aérien pur et exempt de l'acide minéral qu'il aurait pu entraîner mécaniquement, Bergman le faisait passer, avant de le recueillir, dans des flacons laveurs.

Les preuves que l'*air fixe* est un véritable acide sont ainsi résumées par Bergman :

« Elles résultent de ce que ce fluide élastique excite sur la langue une sensation marquée d'acide ; de ce qu'il rougit la teinture de tournesol ; de qu'il attire puissamment les alcalis, qu'il les adoucit, qu'il les sature, et même en plus grande quantité qu'une dose égale en poids des plus forts acides, qu'il les rend cristallisables et moins solubles ; que l'alcali volatil qui lui est uni devient moins odorant, moins pénétrant et concret ; que la chaux qui en est saturée perd sa solubilité et son acreté, qu'il détermine de même sa cristallisation, et qu'il la rend de nouveau soluble, lorsqu'il est assez abondant ; qu'il se comporte de même avec la terre pesante (baryte) ; qu'il constitue avec la magnésie un sel terreux cristallisable ; qu'il forme avec le fer, le zinc et la manganèse des sels dont la dissolution rougit la teinture de tournesol, comme les autres sels métalliques ; qu'il a ses attractions électives simples et composées, comme tous les acides ; qu'il précipite les dissolutions alcalines ; que, malgré sa grande volatilité, ses dernières portions adhèrent fortement à l'eau même en ébullition, et ne s'en séparent absolument qu'avec beaucoup de peine, au lieu que cette séparation se fait facilement par le froid, à peu près comme les acides faibles se concentrent au même degré de froid ; enfin qu'il est très avide des substances phlogistiques....

« L'acidité de l'air fixe étant, comme je le crois, démontrée, il y a plusieurs raisons de le nommer *acide aérien* ou *atmosphérique*. Il a en effet tellement la légèreté, la transparence, l'élasticité et les autres propriétés de l'air, que ce n'est que depuis très peu de temps qu'on a commencé à les distinguer. De plus, cet océan d'air qui environne notre terre, et qu'on appelle atmosphère, n'est jamais sans une certaine quantité d'air fixe ou libre, ou engagé dans quelque combinaison ; il se manifeste à nos yeux journellement par divers phénomènes. L'eau de chaux exposée partout à l'air libre fournit de la crème de chaux, ce qui n'arrive pas dans des bouteilles bien bouchées, et qui ne peut jamais avoir lieu qu'autant que

a surface est léchée par l'air fixe ; la chaux vive exposée longtemps à l'air recouvre à la fin tout ce qu'elle avait perdu au feu, et redevient absolument terre calcaire, au point de ne pouvoir plus servir à la préparation du mortier, qu'après qu'on l'a de nouveau privée de son acide ; la terre pesante et la magnésie pures recouvrent de même à l'air leur poids, la faculté de faire effervescence avec les acides, et toutes les autres propriétés qu'elles avaient perdues ; les alcalis purs perdent à l'air libre leur causticité, leur déliquescence ; ils y forment des cristaux qui se dissolvent avec effervescence dans les acides, et ainsi de plusieurs autres effets, qu'on ne peut attribuer qu'à l'air fixe. Or, comme tous ces effets se produisent en tout temps, en tous lieux, il faut bien qu'il y ait toujours dans l'atmosphère une grande quantité d'air fixe libre. »

Fontana. — Fontana, en 1775, essaya de prouver que l'*air fixe* n'est pas un acide ; que s'il se comportait comme un acide, s'il donnait une saveur aigrelette à l'eau, s'il rougissait la teinture de tournesol, cela provenait de ce qu'il avait entrainé, lors de sa préparation, une petite quantité d'acide vitriolique qui s'y trouvait dissous, comme l'eau se trouve en dissolution dans l'air.

Monnet. — La même année, Monnet combattit également l'opininion de Bergman sur l'acidité de l'*air fixe* ; Bergman lui répondit par une lettre, dans laquelle il montra que, loin de détruire ses assertions sur l'acidité de ce gaz, les expériences de Monnet confirmaient, au contraire, les siennes.

De Chaulnes. — En septembre 1775, le duc de Chaulnes, qui demeurait dans le voisinage de différentes brasseries, fit des expériences, analogues à celles de Priestley, sur le gaz qui se dégage de la cuve en fermentation.

Il constata que l'eau saturée d'*air fixe* rougit la teinture de tournesol ; que ce gaz en contact avec un bocal dont les parois intérieures ont été humectées par une lessive d'alcali caustique donne naissance à des cristaux. C'est par la présence dans l'air atmosphérique de l'*air fixe*, qu'il explique la cristallisation d'une lessive alcaline abandonnée au contact de l'air.

Il avait remarqué qu'on pouvait transvaser l'*air fixe*, absolument comme de l'eau, d'un bocal dans un autre.

« Ce transvasement, dit-il, présente le spectacle assez extraordinaire de verser rien, quant à l'apparence optique, avec un bocal où il n'y a rien, en prenant même beaucoup de précautions pour ne pas répandre ; et de voir cependant, en peu de secondes, un animal périr dans ce même bocal, une lumière s'y éteindre, et un sel s'y cristalliser. »

Bayen. — Bayen, en 1776, montra que le fer spathique contient de l'air fixe ; il recueillit et mesura le fluide élastique dégagé du minerai de fer par voie sèche et par voie humide.

Volta. — En 1778 parut à Paris la traduction d'un mémoire de Volta sur l'*air inflammable des marais*, dans lequel il annonçait que le lac Majeur, le lac de

Côme, l'eau des ruisseaux et des marais laissent dégager abondamment un gaz inflammable lorsqu'on en remue le fond. Il observa que les fonds vaseux, bourbeux, remplis de détritus de matières animales et végétales en putréfaction, étaient ceux qui fournissaient la plus grande quantité d'air inflammable ; il attribua la production de ce gaz à la décomposition putride de ces substances organiques. Il nomma ce gaz *air inflammable natif des marais* ; il le distingua parfaitement de celui qu'on obtient par la dissolution de certains métaux dans l'acide sulfurique, par la flamme bleu d'azur qu'il produit en brûlant. Il s'occupa beaucoup de l'inflammation de ces deux gaz par l'électricité, après leur mélange avec l'air ordinaire, et chercha à substituer ces mélanges détonants à la poudre à canon pour lancer les projectiles. En faisant détoner un mélange d'*air inflammable* (hydrogène) et d'air ordinaire dans un tube reposant sur l'eau, il vit que la diminution de volume du mélange gazeux était plus grande que le volume de l'air inflammable contenu dans le mélange ; que le gaz restant était *phlogistiqué* au point d'éteindre une chandelle. Mais cette expérience ne pouvait être convenablement expliquée qu'après la découverte de la composition de l'eau. Un peu plus tard (novembre 1778), lorsque Volta sut que l'air atmosphérique ne servait à la combustion des gaz qu'en raison de la proportion d'*air vital* qu'il renferme, il inventa un instrument destiné à déterminer cette proportion ; cet instrument est connu sous le nom d'*eudiomètre* de Volta,

Au mois d'avril 1778, toutes les expériences de Volta furent répétées avec succès, devant l'Académie, par Diétrich, à l'aide d'instruments vérifiés et essayés par Volta.

Bergman.— Bergman publia, en 1783, une dissertation *sur les précipités métalliques*, dans laquelle (paragraphe 3) il expose sa doctrine sur les gaz. Il essaya d'expliquer à l'aide du phlogistique les découvertes contemporaines de la chimie pneumatique. Il admet l'existence de huit fluides élastiques assez bien connus pour qu'il ne soit pas possible d'élever aucun doute sur leur nature particulière. Ces huit fluides élastiques sont :

Le gaz acide vitriolique (acide sulfureux) ;
— nitreux (bioxyde d'azote) ;
— muriatique (acide chlorhydrique) ;
— — déphlogistiqué (chlore) ;
— acéteux ;
— alcalin (gaz ammoniac) ;
— hépatique (hydrogène sulfuré).
— acide fluorique (fluorhydrique).

Quant aux quatre gaz suivants :

L'acide aérien (acide carbonique) ;
L'air nuisible ou vicié (azote) ;
L'air pur ou salubre (oxygène) ;
L'air inflammable (hydrogène) ;

il règne sur leur nature, d'après Bergman, une grande incertitude.

Il nous semble intéressant de rapporter ici les idées de Bergman sur les fluides aériformes, afin de montrer l'extrême différence qui sépare la théorie des *phlogisticiens* de la théorie si claire, si rationnelle proposée par Lavoisier.

« On connaît, dit-il (1), maintenant plusieurs variétés très distinctes de fluides aériformes, et il y en a huit dont la composition est démontrée au point qu'il ne peut rester de doutes à leur égard ; ce sont les gaz que l'on retire des acides vitriolique, nitreux, muriatique, fluorique, acéteux, de l'alcali et de l'hépar de soufre. Considérons-les séparément.

« L'acide vitriolique pur poussé à un grand feu se résout en vapeur, mais par le refroidissement elles retombent et forment une liqueur acide comme auparavant ; mais si on y ajoute quelque substance chargée de phlogistique qui puisse devenir libre, on obtient, à l'aide du feu, une vapeur élastique qui se soutient au plus grand froid, pourvu qu'elle ne touche pas l'eau. C'est le *gas vitriolique* qui peut être en entier absorbé par l'eau, et après cela l'union du phlogistique devient si faible, qu'il se dissipe insensiblement, et qu'il ne reste plus que de l'acide vitriolique ordinaire. Ainsi nous voyons que cet acide uni à une suffisante quantité de principe inflammable, prend la forme gazeuse.

« L'acide nitreux subit la même métamorphose, et d'une manière encore plus sensible et plus intime. Que l'on y jette, par exemple, un petit morceau d'argent, il s'élève de la liqueur une infinité de bulles, qui, étant recueillies, donnent le *gas nitreux*. Les molécules acides venant à se charger d'une suffisante quantité de phlogistique à la surface du métal, prennent la forme élastique, occupent plus d'espace, traversent la liqueur en vertu de la légèreté qu'elles ont acquises, et se poussent les unes les autres des mêmes points. L'acide nitreux se sature avec plus d'avidité que les autres, c'est pourquoi le gas produit ne s'unit pas à l'eau, et laisse à peine apercevoir les caractères acides. Ces observations synthétiques s'accordent parfaitement avec l'analyse ; car si ce gaz vient à rencontrer de l'air vital, celui-ci ayant encore plus d'affinité avec le phlogistique, il l'enlève à l'acide qui recouvre sa première forme.

« Le gas nitreux varie un peu, en ce qu'il prend non seulement la quantité de phlogistique nécessaire pour masquer ses propriétés acides, mais quelquefois au-delà. Je m'en suis assuré par plusieurs expériences, il suffira de citer ici la décomposition du gas hépatique par le gas nitreux.

« L'acide *muriatique* présente d'autres phénomènes ; il recèle en lui-même du phlogistique, et par son moyen il est susceptible de prendre la forme élastique sous laquelle on le nomme *gas muriatique* ; il est permanent tant qu'il n'est pas en contact avec l'eau, mais dès qu'il vient à la toucher, il reprend, comme le gaz vitriolique, sa forme acide ordinaire. Le phlogistique s'y trouvant naturellement, il n'est pas nécessaire de lui en fournir d'ailleurs ; mais, de même que le gas nitreux, le gas acide muriatique étant raréfié, s'empare avec avidité d'une plus grande quantité de phlogistique.

« Lorsque cette portion de phlogistique, qui se trouve naturellement dans

1. *Opuscules chimiques et physiques* de Bergman, traduits par de Morveau. Dijon, 1785, tome I, p. 358.

l'acide muriatique, est diminuée à un certain point, il donne un autre fluide élastique, d'un roux obscur, ayant une odeur particulière d'eau régale chaude, immiscible à l'eau, ou du moins en très petite quantité, et qui redevient acide muriatique ordinaire, en reprenant une dose suffisante de phlogistique. Je suppose qu'on a vu, répété et médité les expériences avec la chaux noire de manganèse et l'arsenic blanc, qui donnent la vraie explication de ce phénomène. On ne sait pas encore s'il n'y a pas d'autre moyen d'obtenir l'*acide muriatique déphlogistiqué.*

« L'acide *fluorique* tient du phlogistique, il n'a donc pas besoin qu'on lui en fournisse d'étranger, pour lui faire prendre la forme gazeuse ; ce gas se distingue facilement des autres par la propriété de corroder le verre, lorsqu'il est chaud.

« L'acide *acéteux* tient aussi naturellement du phlogistique, et par cette raison il fournit un fluide élastique lorsqu'il est convenablement privé d'eau. On le nomme alors gas acide acéteux.

« Tous les fluides élastiques dont il a été fait mention, paraissent n'être autre chose que les acides eux-mêmes qui ont pris plus de volume par le phlogistique. Peut-être aussi entre-t-il dans leur composition un peu de matière de la chaleur.

« Il en est de même de l'alcali volatil caustique, qui produit le *gas alcalin.*

« Il faut placer enfin au nombre des fluides élastiques dont nous connaissons les principes prochains, le *gas hépatique*, dans lequel j'ai fait voir que le soufre était uni à la matière de la chaleur par l'intermède du phlogistique.

« L'origine des autres fluides aériformes est encore tellement enveloppée de ténèbres, qu'il n'est pas possible d'établir rien de certain à leur égard. Il y en a de quatre espèces qui, suivant les opinions qu'on s'est formées de leur nature, ont été nommés air fixe, air phlogistiqué, air déphlogistiqué, air inflammable.

« Je regarde comme démontré, que le premier est d'une nature particulière et toujours acide. Le Dr Priestley croit que c'est une modification de l'acide nitreux, et même prétend que les acides nitreux et vitriolique n'en sont que des variétés ; cela se peut, mais les preuves sur lesquelles il fonde ces assertions, ne me paraissent nullement convaincantes. En effet, il a obtenu beaucoup d'air fixe ou acide méphitique, en faisant l'éther vitriolique et l'éther nitreux, mais il faut remarquer qu'il entre dans ces préparations une grande quantité d'esprit de vin ; or l'acide méphitique existe dans tous les corps des règnes organisés, et en abondance ; sur quel fondement penserait-on donc qu'un esprit tiré des végétaux pût en être entièrement privé ? Comme il est très volatil, il élude l'action du feu et demeure entier, lorsqu'il est seul en vaisseaux clos, mais en s'enflammant il fournit de l'acide méphitique, et quand on le mêle à un acide plus puissant, sa composition est détruite, et l'acide très subtil qui y était auparavant caché, se développe. D'ailleurs, quelqu'acide qu'on emploie à la préparation de l'éther, même l'acide muriatique ou l'acide acéteux, il se forme de l'acide méphitique, d'où il suit, ou qu'il est commun à tous, ce qu'on n'a pu encore prouver d'une manière convenable, ou qu'il faut l'attribuer à la destruction de l'esprit-de-vin. Au surplus, on verra bientôt que je ne regarde pas comme improbable la conjecture que l'acide méphitique dérive de l'acide nitreux.

« On appelle air *déphlogistiqué* ou air vital, celui qui est absolument nécessaire à l'entretien du feu et à la respiration des animaux. Cet air combiné avec une certaine dose de phlogistique, constitue le calorique ou matière de la chaleur, ainsi que le célèbre Schéele l'a démontré par une suite d'expériences dont j'ai répété plusieurs fois les plus importantes, et toujours avec le même succès. Cela posé, voyons à quels changements il est sujet. Le plus pur que j'ai pu obtenir ne cesse pas d'être propre à la combustion et à la respiration, ni par la flamme, ni par le gas nitreux, ni par aucune des opérations dans lesquelles il se dégage certainement du phlogistique ; il se diminue cependant, et à la fin se consomme tout entier, c'est-à-dire qu'en se chargeant de phlogistique, il se change en matière calorifique que l'on ne peut retenir, et qui traverse tous les vaisseaux.

« C'est un beau spectacle de voir plonger dans une bouteille remplie de cet air, une mèche ou un morceau de bois, dont la flamme est nouvellement éteinte, car pourvu qu'il reste encore un peu de feu en un point, il se forme sur le champ spontanément une flamme très brillante, qui s'allonge avec un certain bruit, dont l'œil a peine à soutenir l'éclat. Lorsqu'on fait cette expérience sous un récipient renversé, dont les bords soient enfoncés dans le mercure, on voit sensiblement disparaître presque la totalité de cet air, il n'en reste qu'un huitième, un dixième, quelquefois même à peine un centième, qui est en partie de l'acide méphitique, en partie de l'air nuisible, incapable de servir à la combustion et à la respiration, mais qui y était mêlé auparavant.

« Le mélange d'air vital et de gas nitreux se comporte de la même manière ; quelquefois il n'en reste presque rien, quelquefois 1/10 du volume total, et souvent aussi beaucoup plus. Ces variations dans la quantité du résidu prouvent assez qu'il y a de l'air vital de différente qualité, ou, ce qui revient au même, plus ou moins pur. Cette pureté peut se concevoir de trois manières ; en effet, ou toutes les parties sont de même nature que le tout, ou il y en a un certain nombre de très pures mêlées à d'autres impures, ou, enfin, ces parties douées chacune d'une qualité propre, composent une masse d'une qualité moyenne. Tous ces cas peuvent se rencontrer suivant les circonstances : à mon avis, le dernier s'accorde mieux avec l'ordre naturel des choses, cependant ils peuvent tous servir également à l'explication des phénomènes, et je m'arrête au second parce qu'il est le plus simple. Supposons donc que l'on mêle jusqu'au point de saturation de l'air vital au gas nitreux complet (qui, en perdant son phlogistique, se résolve tout entier en acide nitreux), tout le fluide élastique que le verre retenait disparaîtra, il engendrera de la chaleur et pénétrera les vaisseaux, pourvu cependant que l'air vital soit absolument pur, sans quoi il y aura un résidu qui fera connaître la quantité de celui qui était impur. D'après cela, on estime que l'air atmosphérique tient ordinairement environ 1/4 de très bon air et 3/4 d'air nuisible.

« Il est probable que l'air salubre peut devenir air nuisible, et cela doit se faire en général, ou parce qu'il perd quelque chose de sa substance, ou parce qu'il s'y mêle quelque matière étrangère. La dernière hypothèse est non seulement adoptée presqu'unanimement par les plus grands physiciens, mais ils

regardent encore le phlogistique comme la cause de cette altération. Mais je veux oublier pour quelques instants ces opinions, dont je conçois d'ailleurs tout le poids, et chercher la vérité avec franchise. On me pardonnera sans doute cette témérité,

« Examinons les procédés par lesquels on opère la phlogistication : que l'on place avec précaution une chandelle allumée dans l'air de la meilleure qualité, et on verra s'élever une flamme très brillante, la chandelle se consumera très rapidement, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un peu d'air qui a les caractères du gas acide méphitique, et qui vient, sans contredit, de la graisse, dans la composition de laquelle il entre en quantité. Le phlogistique dégagé par la combustion est saisi par l'air vital, produit la chaleur et pénètre les vaisseaux, et de là vient la diminution de volume que l'on observe. S'il se trouve au commencement plus ou moins d'air incapable d'entretenir le feu, il reste avec le gas acide méphitique, mais sans éprouver aucun changement, et le volume est alors moins diminué.

« J'ai indiqué plus haut la manière d'agir du *gas nitreux*.

« Que l'on fasse fondre dans un vaisseau de verre fermé, un alliage de plomb, d'étain et de bismuth, qui coule au degré de l'eau bouillante, l'air renfermé dans le vaisseau sera diminué en raison de sa bonté, et s'il est absolument pur, il y aura calcination d'une certaine portion du métal, et tout l'air élastique disparaîtra.

« Les étincelles électriques sont de petites flammes qui indiquent le dégagement du phlogistique, et qui produisent aussi la chaleur. Mais ce phlogistique est enlevé, si je ne me trompe, en partie à l'air pur; car les étincelles électriques ôtent au gas nitreux la propriété de diminuer l'air vital; ce qu'elles font probablement par déphlogistication. Or, l'air plus ou moins privé du principe inflammable, peut être converti, partie en gas acide méphitique, partie en gas nuisible. Je chercherai à vérifier cette conjecture par quelques expériences appropriées.

« Tous ces faits se concilient parfaitement, et prouvent que l'air pur acquiert par la phlogistication une telle subtilité, qu'il ne peut plus être contenu par les vaisseaux, ni inspiré par les poumons ; mais il ne se forme pas d'air nuisible.

« Si cette phlogistication avait lieu pendant la respiration, on observerait une semblable diminution de volume ; ce qui est démenti par les expériences exactes. J'ai enfermé des souris dans des vaisseaux placés sur le mercure, et les ayant laissé mourir, la diminution de volume n'a pas été de $\frac{1}{150}$; ce qui ne peut avoir d'autre cause que la chaleur même de l'animal, au moment où il a été introduit sous le récipient. Ainsi, ce qui se passe pendant la respiration est bien différent de ce qui se passe dans la combustion. L'air doit plutôt fournir du phlogistique aux poumons, que leur en ôter. L'air, dans lequel la flamme s'éteint peut être respiré presqu'autant de fois que l'air atmosphérique ; dans la déflagration, il se dégage abondamment du phlogistique; mais l'air pur ne sert qu'à le dissiper ; il ne se corrompt pas, au lieu que cela arrive toujours dans la respiration. Le sang agité dans l'air salubre, ne le diminue pas, mais le rend

incapable de servir à la combustion. Si, comme les modernes le prétendent, il était d'une absolue nécessité que dans la respiration, l'air se chargeât de phlogistique, le gas inflammable serait certainement le plus dangereux de tous. Il est bien vrai qu'il fait périr les animaux; mais son effet n'est ni plus prompt, ni plus meurtrier que celui des autres fluides aériformes, quoiqu'il soit chargé de phlogistique au plus haut degré. Le célèbre Schéele eut le premier la hardiesse de remplir trente fois de suite ses poumons de ce gas retiré du fer par l'acide vitriolique. Après cela, le volume fut le même qu'auparavant; et non seulement le gas perdit la propriété de s'enflammer, mais sa nature fut tellement changée, qu'il éteignait la chandelle. J'ai répété cette expérience avec le même succès, quoique je n'aie pu respirer ce gas tout au plus qu'une vingtaine de fois. Mais le célèbre Fontana en a trouvé en dernier lieu la vraie cause; le gas inflammable, mêlé à l'air commun, peut être respiré sans danger, mais non lorsqu'il est pur.

« A mon sens, toutes les raisons alléguées jusqu'à présent n'empêchant pas encore que le principe inflammable ne puisse, dans une autre combinaison, être innocent, peut être même salubre et nécessaire à l'économie animale. Quand on réfléchira combien ce principe subtil est abondant dans tous les corps organisés, combien de matières différentes il produit par ses différentes proportions, on se persuadera facilement qu'il est nécessaire de réparer continuellement le phlogistique que le sang perd sans interruption dans les vaisseaux qu'il parcourt et par toutes ses secrétions. Il est à souhaiter que les physiciens dirigent leurs observations pour la résolution de ce problème, qu'ils imaginent des expériences appropriées à cet objet, et je suis assuré que le point fondamental sera bientôt éclairci. En attendant, puisque tous les corps organisés ont besoin de bon air pour vivre, je l'appellerai *air salubre*, ou, si l'on aime mieux, *air pur*, jusqu'à ce que sa nature déphlogistiquée soit bien prouvée; et j'appellerai de même *air vicié*, celui qu'on nomme ordinairement phlogistiqué; car il y a plutôt défaut qu'abondance de phlogistique.

« J'exposerai encore ici en peu de mots la théorie des substances aériformes, dont j'ai déjà touché quelque chose dans un discours prononcé à l'Académie royale des Sciences, en 1777, dont une partie me paraît aujourd'hui plus clairement démontrée, une autre partie seulement probable, mais qui se concilient si parfaitement l'une et l'autre, qu'elles sont dignes du moins d'être sérieusement examinées. Après cela, soit qu'elles se confirment, soit qu'elles se détruisent, la philosophie naturelle ne pourra qu'y gagner. Je serai le premier à en dénoncer l'erreur, si je la découvre par quelques nouvelles observations; en attendant, j'espère que cette exquisse pourra donner occasion à quelques expériences décisives.

« Le célèbre Priestley a fait voir, par un grand nombre d'expériences, que l'on pouvait tirer de l'air vital de presque tous les corps, par le moyen de l'acide nitreux; que, suivant les circonstances, cet air était plus ou moins mêlé, tantôt d'acide méphitique, tantôt de gas nitreux, quelquefois d'air nuisible ou phlogistiqué, et souvent de tous en même temps, qui se succédaient sans ordre constant; de sorte que le même mélange, exposé au feu en différents vaisseaux,

donnait ici tel fluide le premier, là le second, et ailleurs le dernier. Il résulte encore de ces observations que l'acide nitreux est très avide de phlogistique, et qu'il peut, suivant les proportions et la force de la combinaison, lui faire subir de grands changements; enfin, que la présence d'une certaine quantité de phlogistique dans un corps, le rend presque toujours immiscible à l'eau. Je suppose au surplus que l'on connaît les autres faits qu'il a établis.

« *L'acide nitreux ne peut-il donc pas être converti en acide méphitique par une certaine dose de phlogistique?* Le principe inflammable lui donne l'élasticité et la légèreté, affaiblit son acidité, augmente son action sur les terres solubles, change ses propriétés, ou lui en communique de nouvelles.

« Une dose un peu plus forte de phlogistique *ne peut-elle pas tempérer cette acidité au point qu'elle échappe à nos recherches?* Que l'acide ainsi modifié soit immiscible à l'eau, qu'il ne puisse ni perdre, ni acquérir plus de phlogistique? La première de ces qualités le rend peu propre à la respiration, la dernière, peu propre à entretenir le feu, et il a les caractères de l'air qu'on appelle phlogistiqué, et que je nomme nuisible ou gâté.

« Une quantité encore plus considérable de phlogistique *peut l'adoucir complètement, et le rendre propre à la respiration et à la combustion*. Après cela, prend-il une nouvelle augmentation du principe inflammable, il se subtilise assez pour traverser les vaisseaux, il produit la chaleur, et, par cette propriété, fournit le feu et la flamme. Y a-t-il, au contraire, diminution de ce principe et, pour ainsi dire, une certaine calcination, il rétrograde et forme, suivant les circonstances, ou l'air nuisible, ou l'air méphitique.

« Les animaux à poumons paraissent avoir moins de vertu pour déphlogistiquer cet air, que les animaux à trachées et les végétaux; en effet, les premiers le convertissent en air nuisible, et les seconds en acide méphitique. Les autres expériences que l'on a faites jusqu'à présent sur la végétation ont donné des résultats très différents; ce qui tient, si je ne me trompe, principalement des circonstances différentes dans lesquelles on a opéré. On sait que les végétaux languissent dans l'obscurité; qu'ils deviennent transparents et sans couleur (ce qu'on appelle *étiolés*), et qu'ainsi altérés, ils sont bientôt rétablis si on les expose aux rayons du soleil. En effet, la lumière est composée de la matière de la chaleur, avec excès de phlogistique. Cet excès est d'abord absorbé; ensuite, mais plus difficilement, la portion de ce principe, qui constitue la matière même de la chaleur; et de cette manière l'autre principe, c'est-à-dire l'air vital, devient libre. On doit donc observer des effets différents, suivant le degré de chaleur, la différente position des végétaux par rapport à la lumière et leur énergie particulière pour décomposer la lumière et la chaleur. L'eau même qui paraît la plus pure recèle souvent des corps organisés très subtils qui échappent à la vue, et qui, placés au soleil, décomposent la lumière en végétant et produisant de l'air vital.

« S'il est vrai, ce que j'avoue n'avoir pas encore vérifié avec assez d'exactitude, que les airs nuisibles, agités dans l'eau, deviennent salubres, tous, dans cette hypothèse, à l'exception du gas inflammable, se chargeraient de phlogistique. L'eau contient souvent un peu d'air vital, et nous éprouvons tous les

jours que l'on recueille de nouveau de l'air disséminé dans l'eau, à l'aide d'une longue agitation, et surtout la chaleur augmentant un peu. Ne serait-ce pas là la cause de ce qu'on appelle air corrigé? L'eau privée d'air par l'ébullition, en reprend spontanément dans l'atmosphère. Au surplus, l'eau n'est fluide que par la chaleur; elle contient une quantité qui répond à 72 degrés du thermomètre de Suède (37.6 de Réaumur). J'ai peine à croire que la matière de la chaleur se décompose par l'agitation; mais si cela était possible, avec le concours d'un air appauvri de phlogistique, il y aurait à la fois deux causes de production d'air vital: d'une part, l'air nuisible serait corrigé par le phlogistique abondant; d'autre part, la matière de la chaleur perdant son phlogistique, il y aurait une certaine quantité d'air pur mise en liberté.

« Cependant on ne peut encore décider quelle sera ici la place du *gaz nitreux*. Il tient sans doute une plus grande quantité de phlogistique que l'acide méphitique, mais plus faiblement combiné, à cause de l'humidité qui entre en même temps dans sa composition, ainsi que le célèbre Fontana l'a prouvé. On ignore encore la raison pour laquelle l'air vital, chargé d'avance de phlogistique, a néanmoins le pouvoir d'en dépouiller le gas nitreux.

« Il est très certain que le gas inflammable abonde aussi en phlogistique; mais sa composition est d'ailleurs fort peu connue. D'un côté, il ne peut exister parfait dans les corps avant sa séparation, puisqu'alors l'acide nitreux devrait aussi le dégager; d'autre part, il paraît n'avoir besoin de mélange d'aucun acide, puisqu'on le tire du fer aussi bien par l'acide muriatique que par l'acide vitriolique, et même par tous les acides, à l'exception des acides nitreux et arsénical; et ce qui est plus important, sans le secours d'aucun acide, par la seule action du feu à un degré convenable. Il est changé, par la respiration, en air nuisible; dès lors, si la théorie que je viens d'exposer est fondée, il faut en chercher le principe dans l'acide nitreux; mais, comme l'air vital, en prenant plus de phlogistique, devient matière de la chaleur, et que le gas inflammable paraît tenir plus de phlogistique que l'air vital, et cependant ne se trouve pas assez subtil pour pénétrer les vaisseaux, il faut peut-être imaginer une combinaison particulière; car il n'est pas facile de concevoir que la seule addition d'un principe aussi subtil que le phlogistique, change le tissu au point de le rendre imperméable par les pores du verre. Je ne dissimulerai pas néanmoins que le soufre, qui est plus riche en phlogistique, est plus dense que l'acide vitriolique. Au surplus, quoique le gas inflammable tienne en dissolution un peu de métal, qu'il l'enlève avec lui et le dépose enfin dans l'eau, je ne crois pas que l'on doive en conclure que cette partie métallique entre nécessairement dans sa composition. Tous les autres fluides aériformes peuvent de même se charger de matières hétérogènes, et les abandonner ensuite sans perdre les caractères qui leur sont propres,

« La nature marche par degrés insensibles; mais nous ne pouvons la suivre pas à pas; à peine pouvons-nous distinguer les gros anneaux de la chaîne. On ne peut douter que les autres fluides élastiques ne soient des substances intermédiaires de ceux qui nous sont connus, puisqu'il est certain que l'air vital, le gas nitreux et le gas inflammable ne sont pas eux-mêmes toujours au même degré de vertu et d'efficacité.

Schéele. — Dès 1770, Schéele, en examinant le spath-fluor, avait découvert l'acide fluorique (acide fluorhydrique); en 1774, dans ses recherches sur le manganèse, il avait obtenu l'acide muriatique déplogistiqué (chlore).

Son *Traité de l'air et du feu*, quoique paru seulement en 1777, était déjà rédigé avant juillet 1775, d'après ce que dit Bergman, et les expériences qu'il contient sont évidemment antérieures de quelques années.

Voici d'après Schéele, quelles sont les propriétés générales de l'air atmosphérique :

1° Le feu brûle un certain temps dans une quantité donnée d'air;

2° Si le feu en brûlant ne fournit pas de fluide aériforme, cette quantité donnée d'air se trouve diminuée d'environ un tiers à un quart, lorsque le feu s'y est éteint lui-même ;

3° L'air ne s'unit pas avec l'eau commune ;

4° Toutes les espèces d'animaux renfermés dans une quantité donnée d'air, y vivent un certain temps;

5° Les semences, comme les pois, par exemple, renfermées avec un peu d'eau dans une quantité donnée d'air, au moyen d'une chaleur médiocre, poussent des racines et s'élèvent à une certaine hauteur.

Ainsi tout fluide aériforme qui n'a pas ces propriétés (et s'il ne lui en manquait même qu'une seule) n'est pas de l'air commun.

L'air, dit ensuite Schéele, est composé de deux espèces de fluides élastiques. Pour le prouver, il fait un grand nombre d'expériences, parmi lesquelles nous citerons les suivantes :

1° « Ayant fait dissoudre une once de foie de soufre alkalin dans 8 onces d'eau, je versai quatre onces de cette dissolution dans une bouteille vide, qui pouvait contenir vingt-quatre onces d'eau ; je la fermai avec un bouchon le plus exactement qu'il me fût possible ; je renversai la bouteille ; j'en posai le col dans un petit vase plein d'eau ; je la laissai pendant quinze jours dans cette position. Pendant cet intervalle, la dissolution perdit une partie de sa couleur rouge, et il se précipita quelque peu de soufre. Ce temps révolu, je pris la bouteille ; je la tins la tête plongée dans un grand bassin d'eau et le corps au-dessus de l'eau; je la débouchai dans cette position sous l'eau, qui s'y éleva rapidement ; je la fermai, la retirai de l'eau, et trouvai que le fluide qu'elle contenait pesait dix onces. Si l'on en déduit les quatre onces de dissolution sulfureuse, il reste six onces. Il s'était donc perdu dans quinze jours six parties d'air sur vingt-quatre.

2° « Je mis dans un matras mince, qui contenait trente onces d'eau, neuf grains de phosphore urineux ; j'en fermai l'ouverture hermétiquement. Je chauffai avec une lumière la place du matras où était le phosphore qui, en commençant à se fondre, s'enflamma tout de suite : le matras se remplit d'un nuage blanc qui s'attacha à ses parois ; c'était l'acide concret du phosphore sous la forme de fleur blanche. Lorsque le matras fut refroidi, je l'ouvris en le tenant renversé sous l'eau. L'air extérieur força l'eau d'y entrer jusqu'à la concurrence de neuf onces.

3° « Ayant laissé dans le même matras bien bouché plusieurs morceaux de phosphore pendant six semaines, ou jusqu'à ce qu'il eut cessé de luire, je trouvai qu'il s'était perdu un tiers d'air.

Schéele conclut que la présence du phlogistique, cette base inflammable élémentaire, est prouvée par chacune de ses expériences, et que l'air est composé de deux fluides différents, dont l'un ne manifeste aucune affinité pour le phlogistique, tandis que l'autre qui forme entre la troisième et la quatrième partie de toute la masse de l'air, est proprement destiné à l'attirer.

Schéele, en 1778, (*Expériences sur la quantité d'air pur qui se trouve dans notre atmosphère*) détermina la composition de l'air atmosphérique en employant un mélange de limaille de fer et de soufre humide. Il plaçait ce mélange dans une petite coupelle supportée par une tige reposant au milieu d'un vase contenant de l'eau, et le recouvrait au moyen d'une cloche plongeant dans l'eau du vase. L'*air vital* était absorbé par le mélange de soufre et de limaille de fer ; l'eau, par conséquent, montait dans la cloche. De l'élévation de l'eau dans la cloche, Schéele en conclut que l'air atmosphérique renferme $\frac{9}{33}$ de son volume d'air pur.

« L'air, dit-il, est donc un mélange de deux fluides élastiques bien distincts, dont l'un s'appelle air vicié ou corrompu, parce qu'il est absolument dangereux et mortel soit pour les animaux, soit pour les végétaux ; l'autre s'appelle *air pur* ou *air du feu*, parce qu'il est tout-à-fait salutaire et qu'il entretient la respiration. »

« Lorsque Schéele présenta, en 1775, à Bergman son ouvrage rédigé et terminé, dit Fourcroy, les principales découvertes de Priestley sur l'air vital, et surtout celles de Lavoisier sur la combustion, lui étaient entièrement inconnues. Seul, avec le secours de son génie, il avait projeté depuis longtemps et entièrement exécuté un ouvrage sur un sujet qui avait tant occupé et illustré Boerhaave ; il sut le traiter d'une manière bien différente et absolument nouvelle, sans presque aucun des appareils ingénieux que les chimistes français et anglais ont commencé à imaginer à l'époque où Schéele mettait la dernière main à son ouvrage ; cet habile homme se servait de fioles ordinaires, de vessies, de jarres, de bocaux renversés, de cucurbites même, presque à la manière de Mayow, à la fin du XVIIe siècle ».

Malheureusement, Schéele était un fervent adepte du phlogistique, et, d'expériences étonnantes comme habileté et précision, il tirait des conclusions erronées, pour défendre ce mythe qui a tant tourmenté les chimistes du XVIIIe siècle.

— « Toutes les fois qu'il ne s'agit que des faits, Scheele est infaillible.

« Mais il n'en est plus de même quand il arrive à poser des théories générales : alors on voit avec regret que son imagination l'emporte, qu'elle l'entraîne à des écarts que l'on était loin d'attendre d'un esprit si droit, et l'on ne peut méconnaître le secours que des études mathématiques préparatoires lui auraient fourni pour ses recherches de philosophie naturelle. Ainsi, lorsqu'il a voulu s'élever à la théorie de l'air et du feu, il a créé un ouvrage que les contemporains plaçaient bien au-dessus de ses mémoires, mais que la postérité juge autrement.

« Il y établit, il est vrai, la véritable composition de l'air, qu'il présente comme formé de deux principes, dont l'un est absorbable par les sulfures alcalins et un

certain nombre d'autres corps, tandis que le second, qu'il nomme *air corrompu*, reste intact ; son analyse de l'air est même exacte. D'un autre côté, ayant obtenu l'oxygène en décomposant par le feu le nitre, l'acide nitrique, le peroxyde de manganèse, l'oxyde de mercure, l'oxyde d'argent, il décrit très bien toutes les propriétés de ce gaz, qu'il désigne sous le nom d'*air du feu*. Jusque là tout est bien, il est encore dans le domaine des faits ; mais cherche-t-il à s'élever plus haut, il tombe dans des théories où l'on à peine à concevoir qu'un esprit si pénétrant ait pu se jeter. Pour lui, la chaleur et la lumière sont composées de phlogistique et d'air du feu ; il suppose pesants le phlogistique et l'air du feu, et, par une bizarrerie dont on ne saurait se rendre compte, il admet que, de leur combinaison, peut résulter un corps sans pesanteur ; il s'imagine que ce produit devient assez subtil pour traverser le verre et s'évanouir, d'abord sous forme de chaleur, puis à l'état de lumière. Enfin, pour expliquer la remarque qu'il avait faite, que l'azote, son *air corrompu*, était un peu plus léger que l'air, il le regarde comme dilaté par la production énorme de chaleur qui s'est produite, pendant la combustion du corps qui s'est emparé de l'oxygène et dont il croit que cet air corrompu garde toujours quelque chose.

« Ainsi Schéele, avec des expériences dont le nombre, la variété, l'exactitude, vous étonnent à chaque instant, arrive à des conclusions si erronées et si étranges, que Lavoisier les a dissipées d'un souffle.

« C'est que Schéele, comme Becher, comme Stahl, attache la plus grande importance aux modifications de la forme des corps, et presque aucune aux modifications de leur poids. D'où résulte que Schéele demeure infaillible tant qu'il se borne à traiter les questions où les modifications de la matière se bornent à la forme, et qu'il erre à chaque pas dès qu'il aborde celles qui exigent la notion du poids, l'emploi de la balance » (Dumas, *Philosophie chimique*).

Comme conclusion de ce chapitre, nous rapporterons ici les paroles de Fourcroy sur l'influence exercée par les travaux de Lavoisier sur la chimie pneumatique :

« De 1777 à 1785, dit-il, malgré les grands efforts et les nombreux mémoires de Lavoisier, il était bien véritablement seul de son opinion sur l'exclusive influence de l'air dans les opérations naturelles ; tout en admettant la base de ses expériences et la vérité de ses résultats, les chimistes, témoins de leur exactitude et de leur mérite, ne renonçaient point encore à l'existence du phlogistique ; et la théorie qu'ils suivaient dans leurs ouvrages, leurs mémoires et leurs démonstrations, n'était toujours qu'un accord plus ou moins forcé entre celle de Stahl et l'action de l'air. C'était pour les bons esprits, pour les têtes les plus froides et les plus exercées à la culture des sciences, une sorte de neutralité qui résistait non aux découvertes, mais au renversement total de l'ancien ordre d'idées ; ce parti sage attendait, pour adopter un changement total, une victoire encore plus décisive sur la marche de la nature, et il devait ne la trouver qu'à l'époque de la décomposition et de la recomposition de l'eau.

« Quoique cette dernière découverte, une des plus brillantes qui puisse honorer l'esprit humain, ait dû lever les doutes et dissiper les incertitudes d'une grande partie des chimistes, il s'en est cependant trouvé quelques-uns qui ne se

sont point encore rendus, qui ont même tiré de cette étonnante expérience de nouveaux sujets d'opposition et de difficultés, et qui en ont fait une objection à la doctrine pneumatique. On reconnut bien dans ce nouveau combat l'effet d'un préjugé ancien et l'influence de l'habitude. Déjà l'idée de l'air composé, formé de plusieurs fluides élastiques, répugnait à ceux qui ne voulaient pas renoncer à la doctrine des éléments; que ne dût pas faire l'annonce de la composition de l'eau, placée depuis les écoles grecques presque à la tête des principes primitifs.

« Aussi la résistance aux nouvelles idées devint-elle beaucoup plus forte encore de la part de ceux qui vivaient sous l'empire de ce préjugé; il résulta cependant des attaques plus directes et plus violentes qu'ils portèrent alors contre la doctrine de Lavoisier, qu'elle n'eût plus que ce combat à soutenir, et que mieux défendue par la réunion des savants qui se rangèrent alors de son côté, elle sortit promptement victorieuse de cette dernière lutte, et n'eût bientôt plus rien à craindre des atteintes de ses adversaires, dont le nombre diminua successivement depuis cette époque. Ce qui pouvait lui arriver de plus heureux eût aussi lieu à la même époque : ce fût que plusieurs de ceux qui avaient pris longtemps parti contre cette doctrine pneumatique et qui l'avaient combattue avec le plus d'énergie, reconnurent enfin sa supériorité, avouèrent qu'ils étaient vaincus, qu'ils n'avaient plus rien à lui opposer, et se rangèrent parmi ses partisans les plus décidés. »

En 1803, parut à Ratisbonne un livre bizarre, ayant pour titre: *Matériaux pour servir de base à une chimie du XIXe siècle*, publié par Œrsted, lequel n'était qu'un sommaire d'un ouvrage plus considérable que Winterl, professeur de chimie et de botanique à Pesth, rédigeait en latin. Œrsted, dans sa préface, se plaint de l'imperfection du système de Lavoisier, qui laisse sans réponse des questions aussi importantes que celles-ci : « Pourquoi les acides et les alcalis se saturent-ils? » — « Quel est le principe universel des métaux? »

Winterl prétend que dans tous les règnes de la nature se trouve une substance jusqu'à présent inconnue, à laquelle il donne le nom d'*andronia*. Cette substance jouit des propriétés suivantes :

1° Elle est acide et se combine avec toutes les bases, excepté l'ammoniaque ;

2° Quand elle n'est pas en contact avec l'air vital ou avec un acide elle est fixe au feu ;

3° Elle forme des *synsomaties* (combinaisons) avec les acides, et dans cet état :

- *a*, elle leur ôte un peu de leur capacité pour les bases ;
- *b*, elle ne peut être séparée des acides par aucune base ;
- *c*, elle renverse l'ordre des affinités des acides, de sorte que les bases doivent être rangées ainsi, par ordre d'affinité décroissante pour les acides : oxydes métalliques, terres, alcalis, qui est aussi l'ordre de l'andronia pure ;
- *d*, avec l'air vital, elle donne :
  - 1° Du gaz azote ;
  - 2° De l'acide carbonique;
- *e*, avec beaucoup d'air vital et de principe acide, elle paraît donner de l'acide nitrique ;

4° Avec l'hydrogène, elle forme la matière qui constitue la plus grande partie des corps organiques, le lait, l'albumine, etc.;

5° Avec les oxydes métalliques qui contiennent peu d'oxygène, elle donne soit de l'azote, soit de l'acide carbonique. Elle semble laisser un oxyde métallique.

L'auteur indique le procédé suivant pour préparer cette substance si extraorninaire : on fait détoner du charbon avec du nitre, on lave le résidu (silice) et on filtre; l'*andronia* reste sur le filtre. On peut encore employer le procédé suivant: on abandonne dans une cave une solution de potasse du commerce, et, quand on suppose que l'acide carbonique de l'air a précipité toute la silice, on dissout dans quatre parties d'eau, on fait geler, on enlève la glace qui se forme, et l'*andronia*, précipité par le froid, peut être recueillie sur un filtre.

L'andronia se combine avec la potasse, la chaux, etc., et convertit cette dernière tantôt en potasse, tantôt en silice. L'*androniate de potasse* peut convertir le plomb en baryte, etc.

Mais nous occuper plus longtemps de ce fatras d'insanités serait perdre notre temps; laissons rentrer dans l'oubli ce livre et son auteur. Que le lecteur veuille bien nous pardonner d'en avoir parlé un instant; nous l'avons fait seulement pour montrer que, même en l'année 1803, quelques rares esprits étaient encore réfractaires aux doctrines émises par Lavoisier, vingt ans auparavant.

CHAPITRE IV

A NOMENCLATURE ET LA NOTATION CHIMIQUES

nclature.—La confusion des termes employés dans le langage chimique, époque de la réforme dont nous allons nous occuper, était extrême. corps était désigné souvent par un grand nombre de noms, plus barons que les autres : ainsi le sulfate de potasse était désigné indifférem- l'un des noms qui suivent : *panacea duplicata*, *panacea holsatica*, *sal du- arcanum duplicatum*, *arcanum hosteiniense*, *tartarus vitriolatus*, *nitrum n*, *sal polychrestum Glaseri*, *vitriolatum potassinatum*. Un grand nombre donnés aux substances chimiques ne reposaient que sur des analogies nées. « Ainsi l'on disait : *huile* de vitriol, *beurre* d'antimoine, *foie* de *'ème* de tartre, *sucre* de saturne ; les chimistes semblaient avoir em- langage des cuisinières » (Dumas).

partie des expressions dont on se sert en chimie, disait Lavoisier, y a uite par les alchimistes ; il leur aurait été difficile de transmettre à urs, ce qu'ils n'avaient pas eux-mêmes, des idées justes et vraies. De objet n'était pas toujours de se faire entendre. Ils se servaient d'un nigmatique qui leur était particulier, qui, le plus souvent, présentait our les adeptes, un autre sens pour le vulgaire, et qui n'avait rien de clair, ni pour les uns, ni pour les autres. C'est ainsi que l'huile, le l'eau elle-même des philosophes n'étaient ni l'huile, ni le mercure, ni le sens que nous y attachons. L'*homo galeatus*, l'homme armé, dési- cucurbite garnie de son chapiteau ; la *tête de mort*, un chapiteau d'a- *pélican* exprimait un vaisseau distillatoire ; le *caput mortuum*, la terre ignifiait le résidu d'une distillation.

utre classe de savants, qui n'ont pas beaucoup moins défiguré le lan- chimie, sont les chimistes systématiques. Ils ont rayé du nombre des ui ne cadrait pas avec leurs idées ; ils ont, en quelque façon, dénaturé s ont bien voulu conserver ; ils les ont accompagné d'un appareil de ent, qui fait perdre de vue le fait en lui-même ; en sorte que la science entre leurs mains que l'édifice élevé par leur imagination. »

r et Baumé avaient déjà reconnu la nécessité d'apporter certaines mo-

difications aux termes employés en chimie, et essayé, dans leurs cours et dans leurs ouvrages, de réunir sous une dénomination commune les corps qui offrent entre eux quelques analogies. Ainsi ils désignaient les sels métalliques par le nom de l'acide et par celui du métal qui entrent dans leur composition; ils avaient classé sous le nom de *vitriols* tous les sels résultant de la dissolution d'un métal dans l'acide sulfurique; sous le nom de *nitres*, tous les sels dans lesquels entre l'acide nitrique.

« Il y a trois espèces de vitriols, dit Macquer dans son *Dictionnaire de chimie* : 1° le *vitriol de fer* ; 2° le *vitriol de cuivre* : 3° le *vitriol de zinc*. Il serait à propos de donner la même dénomination de *vitriol* à tous les sels vitrioliques à base métallique, peut-être même conviendrait-il de comprendre sous le nom général de *vitriol*, les sels vitrioliques quelconques..........

« L'acide nitreux, combiné avec toutes les substances dont on vient de faire mention pour l'acide vitriolique, forme des sels auxquels on peut donner la dénomination générale de *nitres*, en spécifiant chaque sel par le nom de la substance unie à l'acide. »

Mais ce fut Guyton-Morveau qui fit le mieux comprendre la nécessité de réformer le langage chimique dans un petit ouvrage intitulé : *Mémoire sur les dénominations chimiques, la nécessité d'en perfectionner le système, les règles pour y parvenir, suivi d'un tableau d'une nomenclature chimique*, publié à Dijon en 1782. Il proposait de rassembler, dans les mêmes groupes et sous des noms génériques communs, les corps qui se ressemblent par leurs propriétés et leur mode de formation. Mais ce n'était là qu'un essai de nomenclature très imparfait, qui demandait de nombreuses modifications. Il est juste cependant de conserver à Guyton-Morveau le mérite d'avoir insisté sur la nécessité de fonder une nomenclature rationnelle, et d'avoir, en outre, essayé de la réaliser.

Guyton-Morveau posa, sous forme de principes, les règles qui dovent présider à la formation des noms des substances chimiques.

Premier principe. — Une phrase n'est point un nom ; les êtres et les produits chimiques doivent avoir leurs noms qui les indiquent dans toutes les occasions, sans qu'il soit besoin de recourir à des circonlocutions.

Second principe. — Les dénominations doivent être, autant qu'il est possible, conformes à la nature des choses. Ainsi le nom d'*huile de vitriol* est contraire à cette règle, en ce qu'il porte le signe du caractère huileux tout à fait étranger à cette substance. Le nom d'*acide vitriolique* étant donné, tous les corps formés de ce dissolvant sont des *vitriols* ; le produit de sa combinaison avec le plomb est le *vitriol de plomb* ou du *plomb vitriolé*.

Guyton-Morveau fait suivre ce principe de trois corollaires :

1° *Le nom primitif appartient de préférence à l'être le plus simple, à l'être entier, à l'être non altéré ; l'expression qui modifie, qui particularise, doit venir par forme d'épithète, ou dans un ordre analogue.*

Ainsi, par le mot *antimoine*, on ne doit désigner que le métal, et non sa mine ;

l'antimoine uni au soufre est l'antimoine minéralisé, la mine d'antimoine, ou mieux encore la pyrite d'antimoine.

2° *La dénomination d'un composé chimique n'est claire et exacte qu'autant qu'elle rappelle les parties composantes par des noms conformes à leur nature.*

Les êtres simples, ou considérés comme simples, doivent sans doute avoir chacun leur nom particulier; mais ce serait surcharger la langue d'une foule de mots inutiles et embarrassants, que de créer un signe propre à chaque composition ;

3° *Les noms d'inventeurs, qui ne peuvent avoir avec les choses aucune conformité, ni individuelle, ni générique, doivent être proscrits de toute grande nomenclature.*

Qu'est-ce que le *sel de Gauber?* Qu'est-ce que le *sel de Seignette?* etc., etc.

Troisième principe. — Lorsqu'on n'a pas une connaissance certaine du caractère qui doit principalement déterminer la dénomination, il faut préférer un nom qui n'exprime rien à un nom qui pourrait exprimer une idée fausse.

Quatrième principe. — Dans le choix des dénominations à introduire, on doit préférer celles qui ont leurs racines dans les langues mortes les plus généralement répandues, afin que le mot soit facile à retrouver par le sens, et le sens par le mot. Ainsi, au lieu de dire *terre du spath pesant*, *terre pesante*, on doit dire *Barote*, de βαρος. On désignera par l'épithète *barotique* tous les sels contenant cette substance.

Cinquième principe. — Les dénominations doivent être assorties avec soin au génie de la langue pour laquelle elles sont formées. Ainsi, comme de *craie* on n'a pas fait *crayacée,* mais *crétacée*, pour qualifier les substances tirées du suif, des fourmis, de l'oseille, etc., il vaut mieux dire *sébacé*, *formicin*, *oxalin*, etc., au lieu de *suifacé*, *fourmieux*, *oseillique*, etc., comme étant plus conformes au génie de la langue française.

Guyton de Morveau fait ensuite l'application de ces principes aux dénominations des diverses substances chimiques.

Terres. — La silice, qui était alors considérée comme une terre, est appelée *quartz*. La terre qui sert de base à l'alun est désignée sous le nom d'*alumine* ; la chaux, sous celui de *calce*. La quatrième terre est la *magnésie* ; la cinquième reçoit le nom de *barote*.

Les trois dernières terres étant susceptibles de passer à un autre état par la calcination, prendront, après cette opération, les noms de *chaux* ou de *terre caustique*. On désignera par le nom d'*hépar* la combinaison de ces terres avec le soufre.

Alcalis. — L'*alcali végétal* doit être désigné par le nom de *potasse ;* l'*alcali minéral* par celui de *soude* ; l'*alcali volatil* par celui d'*ammoniac.*

Acides. — Il y a peu de choses à faire, dit Guyton, pour rectifier la nomenclature des vitriols et des nitres, ou, pour mieux dire, il n'y a qu'à y rapporter

les noms que nous venons d'assigner aux substances qui sont les bases de ces sels.

Les sels formés par l'acide marin doivent être désignés par le nom de *muriates*.

Les sels dans lesquels entre l'acide régalin (eau régale) sont appelés *régaltes*.

L'acide tiré du spath-fluor est nommé *acide fluorique*.

Les sels formés par les acides arsénical et acéteux portent le nom de *arséniates* et *acétes*; ceux provenant de l'acide tartareux sont désignés par le mot *tartres*.

L'acide *saccharin* (acide oxalique) donne les *sacchartes*; l'acide citronien, les *citrates*; l'acide oxalin, les *oxaltes*: l'acide phosphorique, les *phosphates*; l'acide formicin, les *formiates*: l'acide sébacé, les *sébates*; l'acide galactique, les *galactes*; l'acide carbonique, les *méphites*.

Le système proposé par Guyton n'eut pas beaucoup de succès; en effet, ce chimiste était encore à cette époque, un des fervents adeptes du phlogistique. Il n'était pas au courant des expériences de Lavoisier, ou tout au moins n'admettait pas complètement sa théorie.

Il classait les corps en trois groupes : les acides, les sels et les base. :

Acides	Sels	Bases
Vitriolique	Vitriols	Phlogistique
Nitreux	Nitres	Calce (chaux)
Arsenical	Arséniates	Barote (baryte)
Boracin	Boraxs	Or
Fluorique	Fluors	Argent
Citronien	Citrates	Platine
Oxalique	Oxaltes	Mercure
Sébacé	Sébates	Cuivre
		Esprit-de-vin.

Les noms des acides, comme on le voit, ont des désinences variables; aucune règle ne préside à leur formation. Ces acides, par leur union avec les bases, forment des sels, dont les désinences, n'ont rien de fixe; ainsi l'acide nitreux (a. nitrique) donne les nitres; l'acide vitriolique, les vitriols, etc. Dans la colonne des bases figure au premier rang le phlogistique, puis viennent les véritables bases (chaux, baryte,etc.), et enfin les métaux. Lavoisier avait cependant déjà montré que les métaux ne pouvaient jamais faire fonction de bases, et que leurs oxydes seuls étaient capables de remplir ce rôle.

En 1786, Guyton-Morveau fit exprès un voyage à Paris pour s'appuyer des conseils de quelques chimistes de l'Académie concernant sa nomenclature, pour voir aussi et répéter les expériences de Lavoisier.

Devant l'évidence des faits, il fit de bonne grâce le sacrifice de ses idées personnelles. L'amour de la propriété littéraire,comme le dit Lavoisier,céda chez lui à l'amour de la science, et il entreprit dès lors en commun avec Lavoisier, Berthollet et Fourcroy, qui avaient été chargés par l'Académie d'examiner son ouvrage, un travail suivi et complet sur la nomenclature.

Le 18 avril 1787, Lavoisier lut devant l'Académie son *Mémoire sur la nécessité de réformer et de perfectionner la nomenclature de la chimie.* « Le travail que nous présentons à l'Académie a été entrepris en commun par M. de Morveau, par M. Berthollet, par M. Fourcroy et par moi ; il est le résultat d'un grand nombre de conférences, dans lesquelles nous avons été aidés des lumières et des conseils d'une partie des géomètres de l'Académie et de plusieurs chimistes......

« Dans les conférences qui se sont établies, nous avons cherché à nous pénétrer tous du même esprit : nous avons oublié ce qui avait été fait, ce que nous avions fait nous-mêmes, pour ne voir que ce qu'il y avait à faire ; et ce n'est qu'après avoir passé plusieurs fois en revue toutes les parties de la chimie, après avoir profondément médité sur la métaphysique des langues, et sur le rapport des idées avec les mots, que nous avons hasardé de nous former un plan ».

Il y a trois choses à distinguer dans toute science physique, dit Lavoisier. « La série des faits qui constitue la science ; les idées qui rappellent les faits ; les mots qui les expriment. Le mot doit faire naitre l'idée ; l'idée doit peindre le fait ; ce sont trois empreintes d'un même cachet, et comme ce sont les mots qui conservent les idées et qui les transmettent, il en résulte qu'il serait impossible de perfectionner la science, si on n'en perfectionnait le langage, et que quelque vrais que fussent les faits, quelque justes que fussent les idées qu'ils auraient fait naître, ils ne transmettraient encore que des impressions fausses, si on n'avait pas des expressions exactes pour les rendre. La perfection de la nomenclature de la chimie, envisagée sous ce rapport, consiste à rendre les idées et les faits dans leur exacte vérité, sans rien supprimer de ce qu'ils présentent, surtout sans y rien ajouter ; elle ne doit être qu'un miroir fidèle ; car nous ne saurions trop le répéter, ce n'est jamais la nature, ni les faits qu'elle présente, mais notre raisonnement qui nous trompe.

« Il est temps de débarrasser la chimie des obstacles de toute espèce qui retardent ses progrès ; d'y introduire un véritable esprit d'analyse, et nous avons suffisamment établi que c'était par le perfectionnement du langage, que cette réforme devait être opérée. Nous sommes bien éloignés sans doute de connaître tout l'ensemble, toutes les parties de la science ; on doit donc s'attendre qu'une nomenclature nouvelle, avec quelque soin qu'elle soit faite, sera loin de son état de perfection ; mais pourvu qu'elle ait été entreprise sur de bons principes, pourvu que ce soit une méthode de nommer, plutôt qu'une nomenclature, elle s'adoptera naturellement aux travaux qui seront faits dans la suite : elle marquera d'avance la place et le nom des nouvelles substances qui pourront être découvertes, et elle n'exigera que quelques réformes locales et particulières.

« Nous serions en contradiction avec tout ce que nous venons d'exposer, si nous nous livrions à de grandes discussions sur les principes constituants des corps et sur leurs molécules élémentaires. Nous nous contenterons de regarder ici comme simples toutes les substances que nous ne pouvons pas décomposer ; tout ce que nous obtenons en dernier résultat par l'analyse chimique. Sans doute un jour ces substances, qui sont simples pour nous, seront décomposées à leur tour, et nous touchons probablement à cette époque pour la terre siliceuse et pour les alcalis fixes ; mais notre imagination n'a pas dû devancer les faits, et nous n'avons pas dû en dire plus que la nature ne nous en apprend.

« Ce sont ces substances, que nous appellons sans doute improprement substances simples, que nous avons cru devoir nommer les premières ; la plupart portent déjà des noms dans l'usage de la société ; et, à moins que nous n'y ayons été forcés par des motifs très déterminants, nous nous sommes fait une loi de les conserver. Mais lorsque ces noms entraînaient des idées évidemment fausses, lorsqu'ils pouvaient faire confondre ces substances avec celles qui sont douées de propriétés différentes ou opposées, nous nous sommes permis d'en substituer d'autres que nous avons le plus souvent empruntés du grec. Nous avons fait en sorte d'exprimer par ces nouveaux noms la propriété la plus générale, la plus caractéristique du corps qu'ils désignaient. Nous y avons trouvé deux avantages : le premier, de soulager la mémoire des commençants, qui retiennent difficilement un mot nouveau, lorsqu'il est absolument vide de sens ; le second, de les accoutumer de bonne heure à n'admettre aucun mot sans y attacher une idée.

« A l'égard des corps qui sont composés de deux substances simples, comme leur nombre est déjà fort considérable, il était indispensable de les classer. Dans l'ordre naturel des idées, le nom de classe et de genre est celui qui rappelle les propriétés communes à un grand nombre d'individus ; celui d'espèce est celui qui ramène l'idée aux propriétés particulières de quelques individus. Cette logique naturelle appartient à toutes les sciences ; nous avons cherché à l'appliquer à la chimie.

« Les acides, par exemple, sont composés de deux substances de l'ordre de celles que nous regardons comme simples : l'une, qui constitue l'acidité et qui est commune à tous ; c'est de cette substance que doit être emprunté le nom de classe ou de genre ; l'autre, qui est propre à chaque acide, qui est différente pour chacun, qui les différencie les uns des autres, et c'est de cette substance que doit être emprunté le nom spécifique.

« Mais, dans la plupart des acides, les deux principes constituants, le principe acidifiant et le principe acidifié, peuvent exister dans des proportions différentes qui constituent également des points d'équilibre ou de saturation ; c'est ce qu'on observe dans l'acide vitriolique et dans l'acide sulfureux ; nous avons exprimé ces deux états du même acide, en faisant varier la terminaison du nom spécifique.

« Les chaux métalliques sont composées d'un principe qui est commun à toutes, et d'un principe particulier propre à chacune ; nous avons dû également les classer sous un nom générique, dérivé du principe commun, et les différencier les unes des autres, par le nom particulier du métal auquel elles appartiennent.

« Les substances combustibles, qui, dans les acides et dans les chaux métalliques, sont un principe spécifique et particulier, sont susceptibles de devenir à leur tour un principe commun à un grand nombre de combinaisons. Les foies de soufre et toutes les combinaisons sulfureuses ont été longtemps les seuls connus en ce genre : on sait aujourd'hui que le charbon se combine avec le fer et peut-être avec plusieurs autres métaux ; qu'il en résulte, suivant les proportions de l'acier, de la plombagine, etc. Nous avons encore rassemblé ces diffé-

rentes combinaisons sous des noms génériques, dérivés de celui de la substance commune, avec une terminaison qui rappelle cette analogie, et nous les avons spécifiées par un autre nom dérivé de leur substance propre.

« La nomenclature des êtres composés de trois substances simples présentait un peu plus de difficultés, en raison de leur nombre, et surtout parce qu'on ne peut exprimer la nature de leurs principes constituants, sans employer des noms plus composés. Nous avons eu à considérer dans les corps qui forment cette classe, tels que les sels neutres, par exemple : 1° le principe acidifiant qui est commun à tous; 2° le principe acidifiable qui constitue leur acide propre; 3° la base saline terreuse et métallique qui détermine l'espèce particulière de sel. Nous avons emprunté le nom de chaque classe de sel de celui du principe acidifiable commun à tous les individus de la classe: nous avons ensuite distingué chaque espèce par le nom de la base saline terreuse ou métallique qui lui est particulière.

« Un sel, quoique composé des trois mêmes principes, peut être cependant dans des états très différents, par la seule différence de leur proportion. Le sel sulfureux de Stahl (sulfite de potasse), le tartre vitriolé (sulfate de potasse), le tartre vitriolé avec excès d'acide, sont trois sels, dont les propriétés ne sont pas les mêmes, et cependant ils sont tous trois composés de soufre, de principe acidifiable et d'alkali fixe. La nomenclature que nous proposons aurait été défectueuse, si elle n'eût pas exprimé ces différents états, et nous y sommes principalement parvenus par des changements de terminaisons que nous avons rendues uniformes pour un même état des différents sels.

« Enfin, nous sommes arrivés au point que, par le mot seul, on reconnaît sur le champ quelle est la substance combustible qui entre dans la combinaison dont il est question ; si cette substance combustible est combinée avec le principe acidifiant, et dans quelle proportion, dans quel état est cet acide, à quelle base il est uni, s'il y a saturation exacte, si c'est l'acide ou bien si c'est la base qui est en excès.

« On conçoit que nous n'avons pu remplir ces différents objets sans blesser souvent les usages reçus et sans adopter des dénominations qui paraîtront dures et barbares dans le premier moment; mais nous avons observé que l'oreille s'accoutumait promptement aux mots nouveaux: surtout lorsqu'ils se trouvent liés à un système général et raisonné. Les noms au surplus qui sont actuellement en usage, tels que ceux de *poudre d'algaroth*, de *sel alembroth*, de *pompholix*, d'*eau phragédénique*, de *turbith minéral*, d'*éthiops*, de *colcothar*, et beaucoup d'autres, ne sont ni moins durs, ni moins extraordinaires; il faut une grande habitude et beaucoup de mémoire pour se rappeler les substances qu'ils expriment, et surtout pour reconnaître à quel genre de combinaison ils appartiennent. Les noms d'*huile de tartre par défaillance*, d'*huile de vitriol*, de *beurres d'arsenic et d'antimoine*, de *fleurs de zinc*, etc., sont plus ridicules encore, parce qu'ils font naître des idées fausses ; parce qu'il n'existe, à proprement parler, dans le règne minéral, et surtout dans le règne métallique, ni beurre, ni huile, ni fleurs; enfin parce que les substances qu'on désigne sous ces noms trompeurs, sont la plupart de violents poisons.

« Nous pardonnera-t-on d'avoir changé la langue que nos maîtres ont parlée, qu'ils ont illustrée, et qu'ils nous ont transmise? Nous l'espérons d'autant plus que c'est Bergman et Macquer qui ont sollicité cette réforme. Le savant professeur d'Upsal, M. Bergman, écrivait à M. de Morveau, dans les derniers temps de sa vie, *ne faites grâce à aucune dénomination impropre. Ceux qui savent déjà entendront toujours ; ceux qui ne savent pas encore entendront plus tôt.* Appellés à cultiver le champ qui a produit pour ces chimistes de si abondantes récoltes, nous avons regardé comme un devoir de remplir le dernier vœu qu'ils ont formé. »

Guyton-Morveau lut à l'Académie, le 2 mai 1787, un *Mémoire sur le développement des principes de la nomenclature méthodique*, dont nous allons citer textuellement les passages les plus importants.

« SECTION PREMIÈRE. — *Des substances qui se rapprochent le plus de l'état de simplicité.* — Lorsqu'on a changé le nom d'air déphlogistiqué en celui d'air vital, on a fait sans doute un choix bien plus conforme aux règles, en substituant à une expression fondée sur une simple hypothèse, une expression tirée de l'une des propriétés les plus frappantes de cette substance, et qui la caractérise si essentiellement, que l'on ne doit pas hésiter d'en faire usage toutes les fois que l'on aura à indiquer simplement la portion de l'air atmosphérique qui entretient la respiration et la combustion; mais il est bien démontré présentement que cette portion n'est pas toujours dans l'état gazeux ou aériforme, qu'elle se décompose dans un grand nombre d'opérations, et laisse aller, du moins en partie, la lumière et le calorique, qui sont ses principes constituants comme air vital; il fallait considérer cette substance et la désigner dans cet état de plus grande simplicité; la logique de la nomenclature exigeait même qu'elle fût la première nommée, pour que le mot qui en rappellerait l'idée devînt le type des dénominations de ses composés; nous avons satisfait à ces conditions en adoptant l'expression d'*oxygène*, en la tirant, comme M. Lavoisier l'a dès longtemps proposé, du grec ὀξύς, acide, et γείνομαι, j'engendre, à cause de la propriété bien constante de ce principe, base de l'air vital, de porter un grand nombre des substances avec lesquelles il s'unit à l'état d'acide, ou plutôt parce qu'il paraît être un principe nécessaire à l'acidité. Nous dirons donc que l'air vital est le gaz oxygène, que l'oxygène s'unit au soufre, au phosphore pendant leur combustion, aux métaux pendant leur calcination, etc.; ce langage sera tout à la fois clair et exact.

« En appliquant les même principes à la substance aériforme que l'on a nommée gaz inflammable, on ne peut s'empêcher de reconnaître la nécessité de chercher une dénomination plus appropriée ; il est vrai que ce fluide est susceptible de s'enflammer; mais cette propriété ne lui appartient pas exclusivement, au lieu qu'il est le seul qui produise de l'eau par sa combinaison avec l'oxygène. Voilà le caractère que nous avons cru devoir saisir pour en tirer l'expression, non du gaz lui-même qui est déjà un composé, mais du principe plus fixe qui en fait la base, et nous l'avons appelé *hydrogène*, c'est-à-dire engendrant l'eau; l'expérience ayant prouvé que l'eau n'est en effet que de l'hy-

drogène oxygéné, ou le produit immédiat de la combustion du gaz hydrogène avec le gaz oxygène, moins la lumière et le calorique qui s'en séparent (1).

« La dénomination d'air déphlogistiqué avait déjà été abandonnée par la plupart des chimistes qui avaient craint qu'elle ne fût trop expressive, longtemps même avant qu'il fût prouvé qu'elle exprimait une erreur. On sait maintenant que ce fluide, qui fait une partie si considérable de l'air atmosphérique, n'est pas de l'air vital altéré, qu'il n'a de commun avec l'air respirable que d'être comme lui en état de gaz par son union avec le calorique; en un mot, qu'en perdant cet état, il devient un élément propre à diverses combinaisons. Ses droits bien établis à la qualité d'être distinct, il lui fallait un nom particulier, et en le cherchant, nous avons également tâché d'éviter et l'inconvénient de former un de ces mots tout à fait insignifiants qui ne se relient à aucune idée connue, et qui n'offrent aucune prise à. la mémoire, et l'inconvénient peut être encore plus grand d'affirmer prématurément ce qui n'est encore qu'aperçu.

« Il résulte des expériences synthétiques de M. Cavendish, confirmées par un grand nombre d'analyses, que ce principe entre dans la composition de l'acide nitreux. M. Berthollet a prouvé qu'il existait dans l'alcali volatil et dans les substances animales; il est probable que les alcalis fixes le contiennent aussi : on aurait pu d'après cela le nommer *alkaligène*, comme M. de Fourcroy l'a proposé. Mais l'analyse de ces composés n'est point assez avancée pour qu'on puisse déterminer sûrement la manière d'être de ce principe dans ces différents corps, ni en déduire une propriété uniforme et constante; il était d'ailleurs impossible de renfermer dans un seul terme l'expression de la double propriété de former le radical d'un acide et de concourir à la production d'un alcali; il n'y avait pas de raison de considérer par préférence une de ces propriétés; et en l'admettant seule, c'eût été donner à l'autre une sorte d'exclusion. Dans ces circonstances, nous n'avons pas cru pouvoir mieux faire que de nous arrêter à cette autre propriété de l'air phlogistiqué, qu'il manifeste si sensiblement, de ne pas entretenir la vie des animaux, d'être réellement non-vital, de l'être, en un mot, dans un sens plus vrai que les gaz acides et hépatiques, qui ne font pas comme lui partie essentielle de la masse atmosphérique, et nous l'avons nommé *azote*, de l'α privatif des Grecs et de Ζωή, vie. Il ne sera pas difficile après cela d'entendre et de retenir que l'air commun est un composé de gaz oxygène et de gaz azotique.

SECTION II. — *Des bases acidifiables ou principes radicaux des acides.* — « La classe des substances dont le caractère principal est de passer à l'état d'acide est bien plus étendue; mais elle présente aussi plus d'uniformité, et il suffira de s'arrêter à quelques-unes de ces substances, de les suivre dans leurs diverses compositions et surcompositions, pour donner une parfaite intelligence de la nomenclature de toute cette partie.

(1) Les gaz étaient considérés par Lavoisier, à cette époque, comme résultant de la combinaison d'un corps quelconque, solide ou fluide, avec la matière du feu ou de la lumière. Ainsi l'air vital était une combinaison ignée dans laquelle la matière du feu ou de la lumière entrait comme dissolvant, et dans laquelle une autre substance entrait comme base. (Voir le chapitre *sur le phlogistique*).

« Il faut distinguer dans cette classe les acides dont les bases acidifiables sont connues, et ceux qu'on n'a pas encore décomposés, ou dont on n'est pas parvenu à recueillir séparément les principes qui constituent leurs caractères différentiels.

« Les bases acidifiables connues sont l'*azote*, base de l'acide nitreux, le *charbon*, le *soufre* et le *phosphore ;* c'est sur ces bases, dont les combinaisons sont plus multipliées, plus familières, plus faciles à suivre, que nous avons établi la méthode de nommer; pour les autres, telles que les bases de l'acide marin, de l'acide du borax, de l'acide du vinaigre, etc., etc., nous nous sommes contentés de désigner l'être simple qui y modifie l'oxygène, par expression de *base acidifiable*, ou. pour abréger, de *radical* de tel acide, afin de garder la même analogie, et de pouvoir considérer à leur tour chacun de ces êtres d'une manière abstraite, sans rien hasarder sur leurs propriétés essentielles, jusqu'à ce qu'elles aient été découvertes et constatées par des expériences décisives. Il est probable que plusieurs de ces acides ont des bases composées, ou même qui ne diffèrent entre elles que par des proportions diverses des mêmes principes ; quand l'analyse aura démontré leur premier élément et leur ordre de filiation, il sera juste sans doute de les ramener à ce type original; mais il ne cessera pas pour cela d'être utile d'étudier leurs propriétés, leurs attractions dans leur état actuel de composition, et nous ne pouvions dès lors nous dispenser de les comprendre dans le système de nomenclature.

« Cela posé, prenons pour exemple le soufre ou base acidifiable de l'acide vitriolique ; les produits très nombreux de ses combinaisons, connue depuis longtemps, nous mettront à même de développer les règles que nous nous sommes formées, et d'en suivre l'application de la manière la plus avantageuse, pour faire connaître la progression des compositions et le système général du tableau.

« Le soufre, en se combinant avec l'oxygène, produit un acide ; il est évident que, pour conserver l'idée de cette origine, pour exprimer clairement le premier degré de composition, le nom de cet acide doit être un dérivé du nom de sa base; mais cet acide se présente en deux états de saturation, et manifeste alors des propriétés différentes. Pour ne les pas confondre, il fallait affecter à chacun de ces états un nom qui, conservant toujours la racine primitive, marquât néanmoins cette différence; il fallait enfin considérer le soufre dans d'autres combinaisons directes, par exemple, avec les alcalis, les terres, les métaux : cinq terminaisons différentes adaptées à la même racine, de la manière qui a paru le plus convenable au jugement de l'oreille, distinguent les cinq états d'un même principe.

L'acide sulfurique exprimera le soufre saturé d'oxygène autant qu'il peut l'être ; c'est-à-dire ce qu'on appelait acide vitriolique.

L'acide sulfureux exprimera le soufre uni à une moindre quantité d'oxygène ; c'est-à-dire ce qu'on nommait acide vitriolique sulfureux volatil, ou acide vitriolique phlogistiqué.

Sulfate sera le nom générique de tous les sels formés de l'acide sulfurique.

Sulfite sera le nom des sels formés de l'acide sulfureux.

Sulfure annoncera toutes les combinaisons du soufre non porté à l'état d'acide, et remplacera ainsi, d'une manière uniforme, les noms impropres et peu concordants de foie de soufre, de hépar, de pyrite, etc.

« Il n'est personne qui n'aperçoive au premier coup d'œil tous les avantages d'une pareille nomenclature, qui en même temps qu'elle indique les diverses substances, les définit, rappelle leurs parties constituantes, les classe dans leur ordre de composition, et assigne en quelque sorte, jusqu'aux proportions qui font varier leurs propriétés..........

« Aucun être n'a reçu autant de noms différents que ce gaz, auquel M. Black donna d'abord le nom d'*air fixe*, en se réservant expressément de changer dans la suite cette dénomination, dont il ne se dissimulait pas l'impropriété. Le peu d'accord des chimistes de tous les pays sur ce sujet, nous laissait, sans doute, une liberté plus entière, puisqu'il montrait la nécessité de présenter enfin des motifs capables de décider l'unanimité : nous avons usé de cette liberté suivant nos principes. Quand on a vu former l'air fixe par la combinaison directe du charbon et de l'air vital, à l'aide de la combustion, le nom de cet acide gazeux n'est plus arbitraire, il se dérive nécessairement de son radical, qui est la pure matière charbonneuse ; c'est donc l'*acide carbonique*, ses composés avec bases sont des *carbonates* ; et, pour mettre encore plus de précision dans la dénomination de ce radical, en le distinguant du charbon dans l'acception vulgaire, en l'isolant, par la pensée, de la petite portion de matière étrangère qu'il recèle ordinairement, et qui constitue la cendre, nous lui adaptons l'expression modifiée de *carbone*, qui indiquera le principe pur, essentiel du charbon, et qui aura l'avantage de le spécifier par un seul mot, de manière à prévenir tout équivoque.

« La *plombagine*, qui n'est que du carbone uni au fer, prendra le nom de *carbure de fer*, suivant l'analogie établie.

« L'acide muriatique, tiré du latin *muria, muriaticum*, avait déjà pris la place d'*acide marin* dans les écrits de quelques chimistes ; mais il est bien connu qu'il forme un acide à part, en ce qu'il se charge par excès d'oxygène, et que, dans cet état, son acidité paraît plutôt diminuer qu'augmenter; ce qui vient peut-être de ce que l'oxygène retient dans cette combinaison une plus grande quantité de calorique. Quelle que fût la cause de ce phénomène, il lui fallait sans doute une dénomination appropriée à ce caractère particulier que l'on a jusqu'à ce jour désigné fort improprement par le nom d'*acide marin déphlogistiqué*. Les expressions d'*acide muriatique oxygéné*, de *muriates oxygénés*, nous ont paru les plus simples, les plus conformes à l'objet que nous nous sommes proposé de n'exprimer que les faits bien avérés. C'est en suivant toujours cette règle, que nous avons formé les noms de toutes les autres combinaisons de l'acide muriatique : le sublimé corrosif devient alors le *muriate mercuriel corrosif ;* le mercure doux, le *muriate mercuriel doux ;* le sel produit par la dissolution ordinaire d'étain dans cet acide, le *muriate d'étain ;* le beurre d'étain, le *muriate d'étain sublimé ;* la liqueur de Libavius, le *muriate d'étain fumant.*

« L'analogie nous porte à croire que l'acide muriatique a une base acidifiable, de même que les acides carbonique, sulfurique et phosphorique, qui sert également à donner un caractère propre et particulier au produit de la combinaison oxygène : nous n'avons dû désigner cette substance que par l'expression de *radical* muriatique ou principe radical muriatique, afin de ne pas donner un nom à un être inconnu, et pour nous renfermer dans l'expression de la seule propriété que nous lui connaissions, qui est en effet de produire cet acide. Nous avons eu la même circonspection par rapport à tous les acides sur lesquels nos connaissances ne sont pas plus avancées, et dont il est très possible que dans la suite on découvre les bases parmi les substances déjà nommées. Nous sommes forcés de comprendre dans cette classe jusqu'aux bases des acides végétaux et animaux dont nous n'avons pas encore d'analyse exacte, malgré la facilité avec laquelle on résout ces composés en leurs éléments . . . .

« De même que nous avons vu que le radical d'un acide se présentait en différents états de saturation oxygène, de même plusieurs acides formés sont susceptibles de s'unir à la même base en différentes proportions ; quelques-uns ont encore la propriété de retenir à la fois plusieurs bases : d'où il résulte 1° des sels avec excès d'acide, 2° des sels avec excès de base, 3° des sels triples ou surcomposés. La méthode devait pourvoir à ce que tous ces cas fussent clairement distingués ; nous pensons l'avoir fait de la manière la plus simple : *pour les premiers*, en ajoutant à leurs noms l'épithète *acidulé* ; *pour les seconds*, en employant le mot *sursaturé*, quelquefois en conservant seulement le nom reçu dans le commerce ; *pour les derniers*, en spécifiant l'une et l'autre base, et exprimant autant qu'il est possible adjectivement celle des bases qui vient en second ordre. pour éviter la répétition toujours embarrassante des génitifs.

SECTION III. — *Des substances métalliques.* — « On s'attend bien que nous n'avons pas cherché à changer le nom des métaux, surtout de ceux qui sont les plus anciennement connus, plus fréquemment employés dans les arts et dans la vie civile, appartiennent encore plus à la langue vulgaire qu'à la langue des chimistes ; nous avons seulement profité de l'occasion pour ramener à un même genre tous leurs noms, suivant le vœu du célèbre Bergman, qui en a dès longtemps donné l'exemple dans ses ouvrages écrits en latin ; nous avons senti qu'il y avait même raison, qu'il y aurait même avantage d'établir en français cette conformité entre toutes les dénominations des substances congénères ; nous avons d'autant moins hésité, qu'il ne s'agissait pour cela que de changer l'article, l'*e* muet final ne pouvant avoir plus de force pour assujettir le genre dans le molybdène, le tungstène, le manganèse et le platine que dans l'antimoine, le cuivre et le mercure.

« Le métal devant être considéré ici comme l'être simple, ce serait une sorte de contradiction de spécifier cet état par une dénomination composée. Cette réflexion décidera sans doute l'entière proscription du mot *régule*, qui n'avait été appliqué qu'à quelques métaux, et que la plupart des chimistes avaient déjà abandonné.

« Tous les métaux s'unissent à l'oxygène, mais ils ne produisent pas tous de

acides ; il n'y en a que trois de connus jusqu'à présent qui manifestent cette propriété, encore sont-ils eux-mêmes susceptibles de ce degré intermédiaire de saturation oxygène, qui paraît constituer l'état le plus habituel des métaux dans cette combinaison. Il convenait sans doute d'affecter à cet état particulier une dénomination particulière ; celle de *chaux métalliques* ne pouvait être conservée ; elle avait été donnée aux métaux calcinés sur le fondement d'une analogie supposée entre eux et la pierre calcaire calcinée, et l'on sait maintenant qu'il n'y a aucune analogie entre ces substances, ni par leur nature, ni par leur ordre de composition. Le nom de *chaux* appartenait plus anciennement à une espèce de terre réduite par le feu à son état le plus simple ; pouvait-on le laisser en même temps aux métaux pour spécifier l'altération qu'ils éprouvent en devenant partie d'un nouveau composé ? La première règle enfin d'une bonne nomenclature est de ne pas revêtir du même signe des êtres aussi essentiellement différents. Nous avons donc dû chercher une expression nouvelle, et pour la rendre conséquente à nos principes, nous avons formé le mot *oxyde*, qui d'une part rappelle la substance avec laquelle le métal est uni, qui d'autre part annonce suffisamment que cette combinaison de l'oxygène ne doit pas être confondue avec la combinaison acide, quoiqu'elle s'en rapproche à plusieurs égards. »

On fait suivre, comme on le sait, le mot oxyde du nom du métal combiné à l'oxygène ; quant aux métaux, qui forment, en se combinant à l'oxygène, des acides, on applique pour désigner ces composés, la règle indiquée plus haut pour la nomenclature des acides.

Le mot *alliage* sert à désigner la combinaison des métaux entre eux : la dénomination d'*amalgame* est affectée aux alliages du mercure.

SECTION IV. — *Des terres.* — « Les chimistes connaissent actuellement cinq terres qui, en même temps qu'elles se rapprochent par quelques propriétés communes, se font distinguer par des caractères propres bien constatés, et auxquelles il importe conséquemment de donner des noms particuliers.

« Les motifs qui nous avaient déterminés à ramener à un même genre les dénominations de tous les métaux, militaient à plus forte raison pour introduire cette uniformité dans la nomenclature des terres ; c'est ce que nous avons observé, et en adoptant pour celles-ci le genre féminin, nous trouvons l'avantage de le faire servir à représenter sans cesse à l'esprit les limites qui séparent ces différentes substances.

« Nous avons considéré d'autre part que plusieurs de ces terres se rencontrant le plus habituellement dans un état véritablement salin, ce n'était pas ce composé, mais la terre elle-même avant sa composition que le nom devait indiquer ; la dénomination de tout sel devant être formée, comme nous l'avons dit précédemment, de l'expression de l'acide réunie à l'expression de la base.

« Enfin, la plupart de ces terres se trouvent naturellement unies les unes aux autres, soit dans l'état de combinaison, soit dans l'état de mélange ; or, nous avons compris, en premier lieu, qu'il n'était pas possible de laisser un seul et même signe pour le simple et le composé, pour le pur et l'impur ; nous avons

pensé, en second lieu, que nous n'avions pas le droit de détourner de leur acception usuelle les noms de ces matières qui existent en grandes masses, pour les appliquer aux terres simples qu'elles récèlent ; que l'agriculteur, l'artiste, le minéralogiste qui s'en occupent, réclameraient bientôt des noms qu'ils n'eussent pas besoin de modifier perpétuellement par des épithètes, ou qu'ils s'obstineraient à retenir les noms simples sans en changer la valeur, au risque de tout confondre et de ne s'entendre qu'avec eux-mêmes.

« Ces principes posés nous ont conduits à substituer la *silice* au quartz, à la terre vitrifiante, en laissant le mot *silex* en possession de représenter l'espèce déjà très composée dont on fait les pierres à fusil.

« L'argile est une des substances les plus abondamment répandues sur la surface du globe ; mais l'espèce de terre de qui elle reçoit son principal caractère n'y est jamais pure, tellement que, pour examiner ses propriétés, les chimistes ont été obligés de la chercher dans cette portion de l'argile qui forme l'alun, et qu'ils ont nommée, pour cette raison, *terre base de l'alun* ; de là nous avons tiré *alumine* ; et tandis que dans le langage exact l'alun du commerce sera un sulfate d'alumine, le mot argile conservant son acception vulgaire, représentera un mélange terreux dont l'alumine fait la partie dominante.

« La terre qui existe dans le marbre, dans la craie, dans le spath, en état de sel carbonique, retiendra le nom de chaux. Nous avons déjà eu occasion de remarquer que l'être simple dont il s'agit ici de déterminer le signe, résidait essentiellement dans cette portion que laisse la calcination de la pierre, et qui, depuis longtemps, est appelée *chaux vive*, à cause de l'énergie avec laquelle elle tend à la combinaison ; le chimiste qui en découvre le principe dans sa simplicité même et dans son isolement de tout autre corps, se dispensera d'indiquer par une seconde expression une propriété que suppose nécessairement la première.

« La quatrième terre que nous avons à nommer est la terre pesante, ou, pour mieux dire, la terre base du spath pesant ; nous remplacerons ces expressions impropres ou périphrasées par le mot *baryte*, dérivé du grec *βαρὺς*, *pesanteur*, qui rappelle assez l'ancienne dénomination pour aider la mémoire, qui s'en écarte assez pour ne pas donner une idée fausse ; ce mot, déjà naturalisé dans plusieurs langues, a été adopté par Bergman lui-même.

« La cinquième terre est la *magnésie* ; elle a été longtemps appelée magnésie blanche, pour la distinguer de ce que nous avons nommé oxyde de maganèse noir, auquel on donnait aussi le nom de magnésie : nous n'avons eu qu'à retrancher l'épithète qui devenait absolument oiseuse. »

SECTION V.— *Des alcalis.* — « Parmi les substances journellement employées dans les opérations des chimistes, aucunes n'exigeaient une réforme plus entière que celles que nous continuerons de comprendre avec eux sous le nom générique d'alcalis. Combien d'erreurs funestes n'a pas fait commettre en médecine la ressemblance de sel de tartre avec crème de tartre ? Est-il besoin de relever l'impropriété, le ridicule de ces expressions : *huile de tartre par défaillance*, *nitre fixé*, *alcali extemporané*, *alcali marin*, *lessive des savonniers*, *esprit de*

corne de cerf, etc., etc.? On ne doit pas être étonné que, pour éviter ces noms absurdes, quelques modernes aient préféré les circonlocutions d'alcali fixe végétal pur, d'alcali fixe minéral pur et d'alcali volatil pur. C'est ce que fit d'abord le célèbre professeur d'Upsal; mais dès qu'on eut proposé d'appliquer à chacun de ces alcalis un signe particulier qui, sans le secours d'aucune épithète, pût le représenter dans l'état caustique, c'est-à-dire privé de tout acide carbonique, il sentit tous les avantages de cette méthode, et s'empressa d'adopter, dans sa dissertation latine sur les classes des fossiles, les expressions de *potassinum*, *natrum*, *ammoniacum*.

« Nous avons ajouté à ces vues de perfection de la langue chimique, en féminisant les noms de ces trois substances, pour les rapprocher en quelque sorte des terres avec lesquelles elles ont en effet plus d'analogies qu'avec les métaux. Les noms des trois alcalis, dans leur état le plus simple, seront donc la *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque*.

« Le mot *potasse*, dont l'origine est allemande, était déjà en usage pour désigner l'alcali fixe végétal, retiré par la lessive des cendres; nous proposons donc d'y attacher désormais l'idée de pureté.

« Nous avons préféré l'expression de *soude* à celle de natron, non seulement parce qu'elle gardait naturellement l'analogie du genre, mais aussi parce qu'elle se trouvait déjà bien plus avancée dans l'usage. Il n'est point de chimiste qui ne connaisse les cristaux de soude, et la substance qu'il fallait nommer est précisément ce qui constitue les cristaux de soude, abstraction faite de l'acide carbonique qui la met en état de cristaux.

« Pour former enfin l'*ammoniaque*, nous n'avons fait qu'exprimer substantivement ce que tous les chimistes exprimaient avant nous par l'épithète ammoniacal. »

Enfin, pour compléter ce travail sur la nomenclature chimique, Fourcroy dressa des tableaux en deux colonnes (noms anciens et noms nouveaux), dans lesquels on trouve la traduction des expressions adoptées par les anciens chimistes dans le nouveau langage chimique.

La réforme si logique du langage chimique, proposée par Lavoisier, Fourcroy et Guyton-Morveau, n'eut pas une approbation complète des rapporteurs, Baumé, Cadet, Darcet et Sage, chargés par l'Académie de l'examiner (Registres de l'Académie royale, 13 juin 1787).

« Ce n'est pas encore en un jour, disent-ils, qu'on réforme, qu'on anéanti presque une langue déjà entendue, déjà répandue, familière même dans toute l'Europe, et qu'on lui en substitue une nouvelle d'après des étymologies, ou étrangères à son génie, ou prises souvent dans une langue ancienne, déjà presqu'ignorée des savants, et dans laquelle il ne peut y avoir ni trace, ni notion quelconque des choses, ni des idées qu'on doit leur faire signifier.

« La théorie ancienne qu'on attaque aujourd'hui est incomplète sans doute; mais celle qu'on lui substitue n'a-t-elle pas ses embarras, ses difficultés? Dans l'ancienne, nombre de phénomènes s'expliquent comme on peut, à l'aide du phlogistique; c'est avec le concours de l'eau, de la terre, de l'air et du feu, suivant les ordres différents et abstraits de mixtion, de composition, de sur-

composition et d'agrégation, que se forment les acides, les alcalis, les substances métalliques, etc. Dans la nouvelle, c'est l'oxygène réuni aux bases acidifiables, qui forme ces mêmes acides; mais qui nous dira ce que c'est que l'oxygène? Ce que c'est que le radical acide? Dans l'ancienne, le soufre est l'acide vitriolique supersaturé, neutralisé par le principe de l'inflammabilité; dans la nouvelle, au contraire, le soufre est un être simple. Dans la première, lorsque le soufre brûle, c'est le phlogistique, la matière du feu, qui se dégage, et l'acide vitriolique absorbe l'eau de l'atmosphère. Dans la nouvelle, au contraire, c'est l'air qui brûle, c'est l'air pur qui se décompose, son calorique se met en liberté, et sa base, l'oxygène, s'unit au soufre, matière simple, pourtant absolument passive, et soudain il en résulte un nouvel être éminemment caustique, l'acide vitriolique. Dans l'ancienne, la causticité de l'acide est enchaînée par le phlogistique qui le sature; dans la nouvelle, c'est l'oxygène, qui convertit en un acide puissant le soufre, auquel il est combiné. Est-il donc plus naturel, est-il moins contre l'ordre des choses, contre l'analogie, de regarder le soufre, le phosphore comme des êtres simples, que l'air vital? Ou plutôt n'est-il pas plus vrai qu'ils soient composés tous deux? Lorsque le soufre et le phosphore brûlent, qu'il se dégage, nous ne disons pas de la lumière, nous ne disons pas de la chaleur, mais même du feu, quels sont les éléments de la flamme que ces êtres simples produisent? L'oxygène et l'hydrogène s'y trouvent-ils réunis? D'où vient l'hydrogène? et d'où vient cette eau qui s'y montre après la combustion si l'hydrogène n'y est pour rien?

« Dans l'ancienne théorie, l'acide sulfureux est l'acide vitriolique dégagé d'une partie du phlogistique, qui le constituait soufre et mis dans un nouvel état de combinaison avec ce même phlogistique et avec l'eau de l'atmosphère. Dans la nouvelle théorie, au contraire, l'acide sulfureux n'est que le soufre uni à une portion d'oxygène. Mais est-ce une combinaison d'acide vitriolique et de soufre franche? ou bien l'acide vitriolique n'y est-il encore, s'il est permis de le dire, que dans un état embryonné? Dans le premier cas, on peut demander ce que c'est que le phlogistique qui rend concret, solide, inodore et insipide, l'acide vitriolique dans le soufre, tandis qu'en changeant de forme, en perdant de sa quantité et avec le concours de l'eau il devient l'être le plus volatil, le plus suffocant dans l'acide sulfureux? Mais dans le second cas, qu'est-ce que c'est aussi que cet oxygène, base de l'air vital, qui s'unissant à un être simple, le soufre, forme l'acide vitriolique, tandis qu'une très petite portion de ce même oxygène, uni à ce même soufre, en fait un être gazeux, un être si volatil, en un mot, encore l'acide sulfureux?

« S'il n'est pas aisé de renoncer ainsi à tous les principes de son éducation, il est plus difficile encore, il nous semble, d'admettre brusquement qu'une foule d'êtres, que toute analogie dans l'ordre physique semble indiquer, comme étant plus ou moins composés, doivent être regardés désormais comme des substances simples, sans compter le nombre qu'on sera forcé d'en simplifier tous les jours, comme si l'on touchait encore à l'origine des choses et aux premiers instants de la création.

« Nous pensons donc qu'il faut soumettre cette théorie nouvelle, ainsi que sa

nomenclature, à l'épreuve du temps, au choc des expériences, au balancement des opinions qui en est la suite ; enfin au jugement du public, comme au seul tribunal d'où elles doivent et puissent ressortir. Alors ce ne sera plus une théorie, cela deviendra un enchaînement de vérités, ou une erreur. Dans le premier cas, elle donnera une base solide de plus aux connaissances humaines ; dans le second, elle rentrera dans l'oubli avec toutes les théories et les systèmes de physique qui l'ont précédée. »

Après tous les travaux que Lavoisier avait déjà faits à cette époque, la prudence des rapporteurs de l'Académie était certainement exagérée.

La nouvelle nomenclature n'en fut pas moins adoptée avec empressement par la plupart des chimistes. Elle fut traduite en allemand par Girtauner, en anglais, en italien par Dandolo, en espagnol par Aréjula : les professeurs s'en servirent dans leurs cours, et elle fut employée dans presque tous les ouvrages qui parurent en France. On essaya bien de se moquer des noms nouveaux ; mais malgré d'ironiques attaques, elle fut rapidement préférée au bizarre langage de l'ancienne chimie ; sa commodité, ses avantages, ses termes toujours clairs et rappelant la constitution des corps qu'ils désignaient, contribuèrent à la faire aimer. Elle est encore en usage aujourd'hui, car elle s'est facilement pliée aux progrès de la science, et n'a eu à subir que de légères modifications.

En 1805, Davy découvrit la véritable constitution des alcalis ; cette découverte capitale confirma d'une façon éclatante les idées de Lavoisier sur les sels. Mais une autre découverte du chimiste anglais vint donner tort à Lavoisier sur un point de théorie important.

Pour Lavoisier, aucun acide ne pouvait exister sans oxygène ; aussi considérait-il l'acide muriatique (acide chlorhydrique) comme résultant de la combinaison d'un radical inconnu jusqu'alors (base muriatique) avec l'oxygène. Il supposait que cette combinaison était si stable qu'on n'avait pu encore la décomposer.

« L'acide muriatique présente au surplus une circonstance très remarquable, disait Lavoisier ; il est comme l'acide du soufre et comme plusieurs autres, susceptible de différents degrés d'oxygénation ; mais l'excès d'oxygène produit en lui un effet tout contraire à celui qu'il produit dans l'acide du soufre. Un premier degré d'oxygénation transforme le soufre en un acide gazeux volatil, qui ne se mêle qu'en petite quantité avec l'eau ; c'est celui que nous désignons avec Stahl sous le nom d'acide sulfureux. Une dose plus forte d'oxygène le convertit en acide sulfurique, c'est-à-dire en un acide qui présente des qualités acides plus marquées, qui est beaucoup plus fixe, qui ne peut exister dans l'état de gaz qu'à une haute température, qui n'a point d'odeur et qui s'unit à l'eau en très grande quantité. C'est le contraire dans l'acide muriatique ; l'addition d'oxygène le rend plus volatil, d'une odeur plus pénétrante, moins miscible à l'eau, et diminue ses qualités acides. Nous avions d'abord été tentés d'exprimer ces deux degrés de saturation, comme nous l'avions fait pour l'acide du soufre, en faisant varier les terminaisons. Nous aurions nommé l'acide le moins saturé d'oxygène acide *muriateux*, et le plus saturé acide *muriatique* ; mais nous avons cru que cet acide qui présente des résultats particuliers, et dont on ne connaît

aucun autre exemple en chimie, demandait une exception, et nous nous sommes contentés de le nommer acide muriatique oxygéné. » (*Traité élémentaire de chimie*).

Davy, en 1808, essaya l'action du potassium, corps très-avide d'oxygène, sur l'acide muriatique, persuadé que si ce composé contenait de l'oxygène, celui-ci se combinerait avec le potassium, tandis que le radical inconnu serait mis en liberté ; il constata que dans toutes ses expériences il y avait un dégagement d'hydrogène. En outre, il reconnut bientôt que sans le concours de l'eau ou de ses éléments, il lui était impossible d'obtenir de l'acide muriatique avec de l'acide muriatique oxygéné (chlore) sec.

Les expériences de Davy furent répétées en France par Gay-Lussac et Thénard (1809) et donnèrent les mêmes résultats. « Ainsi dans quelques circonstances qu'on cherche à obtenir le gaz muriatique, disent les chimistes français à la fin de leur mémoire, on n'y peut parvenir qu'au moyen de l'eau. Plusieurs autres acides, tels que l'acide sulfurique et l'acide nitrique, ne peuvent exister sans eau dans leur plus grand état de concentration, et elle paraît être le lien qui réunit leurs éléments ; mais elle joue un rôle beaucoup plus important dans l'acide muriatique. Le gaz muriatique oxygéné n'est pas, en effet, décomposé par le charbon, et on pourrait d'après ce fait et ceux qui sont rapportés dans ce mémoire, supposer que ce gaz est un corps simple. Les phénomènes qu'il présente s'expliquent assez bien dans cette hypothèse ; nous ne cherchons point cependant à la défendre, parce qu'il nous semble qu'ils s'expliquent encore mieux en regardant l'acide muriatique oxygéné comme un corps composé. » (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, tome II).

Moins gêné par le respect que tous les chimistes français avaient pour les théories de Lavoisier, Davy conclut, d'après les tentatives inutiles faites dans le but de décomposer l'acide muriatique oxygéné, que ce prétendu acide est un élément, auquel il donna le nom de *chlorine*, qui, en se combinant avec l'hydrogène, forme l'acide muriatique.

Il fallut donc créer une classe spéciale d'acides, auxquels on donna le nom d'*hydracides*, pour rappeler qu'ils résultent de l'union d'un élément avec l'hydrogène.

Alors Davy alla plus loin et voulut démontrer qu'il n'existait que des hydracides ; ainsi, pour lui, l'acide sulfurique ($SO^3 . HO$) est constitué par la combinaison d'un radical (SO^4) avec l'hydrogène ; lorsqu'on verse de l'acide sulfurique sur de la potasse, le radical (SO^4) de l'acide sulfurique se combine avec le potassium qui vient prendre la place de l'hydrogène ($SO^4 . H + KO = SO^4 . K + HO$).

L'hypothèse de Davy fut appliquée un peu plus tard par Dulong à la constitution de l'acide oxalique et des oxalates. Dulong proposa, en effet, de considérer l'acide oxalique comme une combinaison du radical C^2O^4 avec l'hydrogène ; la formule de l'acide oxalique devenait ainsi $C^2O^4 . H$.

« Il est impossible, dit M. Frémy, de ne pas reconnaître le côté ingénieux de la théorie de Davy, qui, dans bien des cas, paraît simplifier la combinaison saline en rapprochant l'action des oxacides sur les bases, de celle des hydracides.

« Aussi, cette théorie est-elle adoptée aujourd'hui par un grand nombre de chimistes : nous nous trouvons, sur ce point, partagés en deux camps : dans le premier sont placés les chimistes qui admettent la théorie de Lavoisier, on les nommes *chimistes dualistiques* ; dans le second se trouvent les *chimistes unitaires*, qui partagent les idées de Davy et de Dulong.

« La théorie de Davy présente cependant de graves inconvénients qu'il est facile de faire ressortir.

« Dans la théorie de Davy, les sels seraient représentés par les formules suivantes :

Azotates	$AzO^6 . M$
Sulfates	$SO^4 . M$
Carbonates	$CO^3 . M$
Arséniates	$AsO^6 . M$.
Etc...	

« En un mot, chaque sel contiendrait un radical suroxygéné, purement hypothétique, et dont l'existence dans le sel ne peut pas être démontrée.

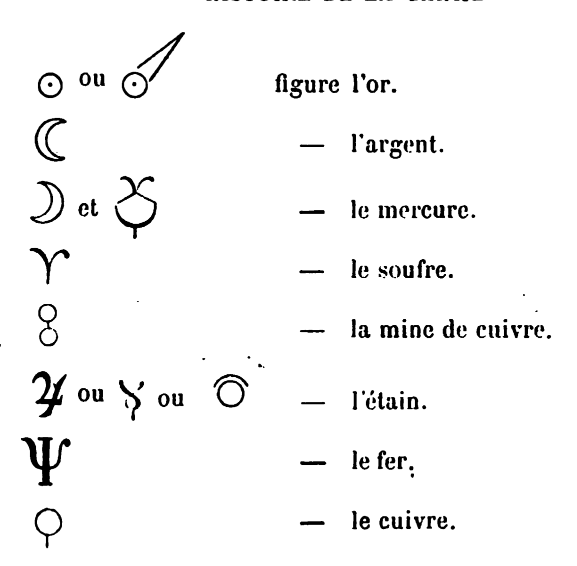
« La chimie, qui doit être avant tout basée sur l'observation et sur l'expérience, entre ainsi dans la voie de l'hypothèse et tombe en quelque sorte dans les inconvénients que l'on reprochait avec tant de raison à la théorie du phlogistique » (*Encyclopédie chimique*, tome II).

Notation. — Les alchimistes eurent les premiers l'idée de représenter les corps par des symboles particuliers ; parmi ces symboles les uns étaient des signes conventionnels, les autres offraient une ressemblance complète avec les hiéroglyphes. Persuadés que les corps célestes avaient une influence particulière sur les corps animés et inanimés de notre globe, ils avaient consacré un métal particulier au Soleil, à la Lune et à chacune des planètes ; ainsi l'or était consacré au Soleil, l'argent à la Lune, le plomb à Saturne, le cuivre à Vénus, le fer à Mars, l'étain à Jupiter, le mercure à Mercure, etc.

Chacun de ces métaux étaient représentés symboliquement par le signe astrologique de la planète ou de l'astre auquel il était consacré.

L'eau était désignée par une ligne brisée, figurant les ondulations d'une masse d'eau agitée (〰〰) ou par ▽ un triangle disposé comme le montre la figure ci-jointe ; le premier de ces symboles est un véritable hiéroglyphe, le second n'est qu'uu signe conventionnel.

Voici, d'après le Dr Hœfer, quelques-uns des signes que l'on rencontre le plus fréquemment dans les manucrits grecs, relatifs à l'alchimie :



M. Berthelot, dans son ouvrage sur les *Origines de l'Alchimie*, a donné d'après un manuscrit conservé à Saint-Marc, un tableau plus complet représentant les signes alchimiques des métaux.

Lorsqu'un chimiste découvrait une nouvelle substance, il lui assignait un nouveau symbole, en ne consultant que les caprices de son imagination. De telle sorte que les nouveaux signes, mêlés aux symboles des anciens alchimistes, avaient apporté dans la notation chimique une confusion extrême. Depuis Geoffroy jusqu'à Bergman, les tables d'affinités furent dressées en employant tous ces différents caractères, et il suffit de les consulter pour se convaincre qu'une réforme dans la notation était aussi indispensable que celle qu'on avait eu l'heureuse idée d'introduire dans le langage de la chimie.

Bergman, dans son *Traité des affinités chimiques* (1775), employa, comme caractères généraux, un triangle, un cercle, une espèce de couronne et une croix. Le triangle, modifié de différentes manières, est le signe des quatre éléments et des substances inflammables, telles que le phosphore et le soufre ; la couronne désigne les substances métalliques ; le cercle représente les sels et, avec quelques modifications, les alcalis ; la croix indique les acides.

Guyton-Morveau essaya de simplifier les caractères employés pour représenter symboliquement les corps ; ce système de notation, que nous allons donner, d'après ses *Éléments de chimie*, publiés à Dijon en 1777, est encore fort compliqué, et présente l'inconvénient d'employer des signes conventionnels qui ne rappellent que trop les symboles alchimiques.

« La plus grande opération de chimie, dit-il, soit naturelle, soit artificielle, suppose : 1° la présence d'un fluide, sans laquelle les corps resteraient éternellement juxtaposés ; 2° une force d'attraction réciproque entre deux corps, qui, faisant graviter les uns sur les autres leurs éléments respectifs, les décide à s'unir de manière à former un nouveau composé. C'est donc embrasser à la fois

TABLE DES AFFINITÉS

Esprits acides.	Alkali fixe.	Teinture.	SM Signs Substances Metalliques Lunaires.	♃ Etain.
Acide Marin.	Alkali volatil.	Phlogistique.	☉ Or.	♄ Plomb.
Acide Nitreux.	▽ Eau.	Soufre.	☽ Argent.	☿ Mercure.
Acide Vitriolique.	Esprit de Vin.	Terre absorbante.	♀ Cuivre.	Zinc
Vinaigre distillé.	⊖ Sel.	SM Signs Substances Métalliques Solaires	♂ Fer.	PC Pierre Calaminaire
Acide du Tartre..	Camphre.			Regule d'Antimoine.

Fig. 9. — Table des affinités, d'après Guyton-Morveau.

tout le système chimique, réunir toutes les connaissances acquises, et même offrir, comme dans une espèce de mappemonde, le pays qui reste à découvrir, que de former un tableau synoptique des dissolvants, de leurs bases et des produits de leur union.

« Celui que nous avons fait dresser nous paraît réunir tous ces avantages; le plan en est simple; nous ne l'avons point embarrassé par des caractères toujours difficiles à expliquer, et qui s'oublient très aisément; le nom même de la chose, qui peut s'écrire commodément dans chaque case, même avec des épithètes qui indiquent des gradations et des modifications, offrira toujours une idée plus exacte et plus facile à appréhender.

« On voit au premier coup d'œil que la ligne horizontale supérieure annonce tous les dissolvants, les plus simples d'abord, tels que le feu, l'air et l'eau, ensuite les acides, au nombre de neuf; troisièmement, les trois espèces d'alcalis; enfin, les cinq autres substances les plus simples, que nous avons cru devoir placer au nombre des dissolvants, parce que, d'une part, ils en font essentiellement fonction, à raison de leur fluidité, et que, de l'autre, ils ont une action marquée et particulière sur certaines substances.

« La première colonne perpendiculaire comprend tous les corps qui peuvent être dissous par ces dissolvants, ou du moins les espèces les plus simples et les plus générales de ces corps, et qui prennent alors le nom de *bases*. On ne doit pas être surpris d'y retrouver plusieurs substances placées elles-mêmes dans l'ordre des dissolvants; il est évident que dans l'union de l'eau-forte avec le mercure, c'est ce dernier qui est dissous par l'acide, plus actif, et aussi essentiellement fluide; il est bien certain, au contraire, que le mercure doit être lui-même considéré comme dissolvant, lorsqu'il attaque une masse solide d'or ou d'étain; cette difformité apparente est donc la preuve la plus forte de la vérité de notre méthode qui, en admettant avec Gellert, l'action réciproque des deux corps, n'attribue la qualité de dissolvant qu'à celui qui se trouve le plus essentiellement fluide.

« La case qui se trouve correspondre avec la colonne perpendiculaire de chaque dissolvant particulier, et la colonne horizontale de chaque base, indique le produit de leur union; ainsi l'on trouve au sommet de l'angle que forment la colonne de l'acide vitriolique et celle du fer, les mots de *vitriol martial*, qui expriment le produit de l'union de ces deux corps.

« Les cases correspondantes aux substances du même nom expriment qu'il y a simplement entre elles mélange ou affinité d'agrégation.

« On a laissé en blanc les cases correspondantes à deux corps, dont on ne connaît pas encore le produit, ou que l'on n'a pas essayé de combiner; on a seulement distingué, par une étoile, les cases correspondantes à deux substances entre lesquelles on a jugé, par différentes observations, qu'il n'y avait aucune attraction d'affinité; il est très possible que l'on découvre par la suite les moyens de produire cette union dans les corps mêmes qui paraissent le plus y résister; mais il n'en était pas moins important d'annoncer que les moyens ordinaires étaient insuffisants, qu'ils avaient été employés en vain; cette distinction faisant partie essentielle de la science chimique.

« Enfin, lorsqu'à la suite de l'étoile l'on trouve dans la même case le nom de quelque produit, cela indique un ordre d'affinité *disposée* ou subordonnée à de certaines circonstances ; ainsi l'étoile placée dans la case qui correspond à l'acide marin et à l'argent, annonce qu'ils ne peuvent s'unir par affinité simple, ou, comme nous l'avons déjà dit, tant que la terre de l'argent est en état de métal ; mais les mots qui suivent désignent un résultat de leur combinaison, quand elle a été préparée par une autre dissolution. »

Lavoisier, dans son *Mémoire sur la dissolution des métaux* (1782), fait usage des symboles indiqués par Guyton et ses prédécesseurs, et en imagine de nouveau, pour l'oxygène et l'air nitreux.

« Soit, dit-il, une substance métallique. . . .	S.M.
Un acide quelconque.	⌴
L'eau	▽
Le principe oxygine	·Φ·
L'air nitreux.	△÷
L'acide nitreux	⊖÷

« On aura pour expression générale de toute dissolution métallique :

(S M) (▽⌴)

« Cette formule générale variera suivant la nature de l'acide et suivant celle du métal ; ainsi par exemple, si c'est la dissolution du fer dans l'acide nitreux qu'on veut exprimer, on aura

(♂) (▽⊖÷)

« Mais l'acide nitreux étant lui-même un composé, il faut, dans cette formule, y substituer sa valeur, et alors la formule prendra la forme

(♂) (▽ ·Φ· △÷)

« Soit supposé la quantité de fer $= a$, il est clair qu'il faudra, pour dissoudre une quantité a de fer, une quantité déterminée d'acide ; qu'il y a, par conséquent, une relation entre la quantité d'acide et celle du fer ; et qu'en nommant b cette relation, j'aurai ab pour expression de la quantité d'acide nécessaire à la dissolution.

« Il est clair encore qu'une quantité ab d'acide nitreux est composée d'une certaine portion d'eau, que je pourrai nommer. . . . . $\frac{ab}{q}$

« D'une certaine portion de principe oxygine, que je pourrai nommer . $\frac{ab}{s}$

« D'une certaine portion d'air nitreux, que je pourrai nommer. . . . . $\frac{ab}{t}$

« Enfin, je ferai observer que, pour que ces sortes de dissolutiou ne se fas-

sent pas d'une manière trop tumultueuse, il est nécessaire de couper l'acide de deux parties d'eau, d'après quoi la formule ci-dessus deviendra :

$$(a\,♂) + (2\,ab\,\nabla + \tfrac{ab}{q}\nabla) + (\tfrac{ab}{s}\,⊕ + \tfrac{ab}{t}\,△)$$

« Telle est la formule qui représente l'expression du dissolvant et de la substance à dissoudre avant le mélange. Mais sitôt que l'action dissolvante a lieu, le métal enlève à l'acide nitreux la quantité de principe oxygine nécessaire pour se saturer. Cette quantité est encore, pour chaque métal, dans un rapport constant avec la quantité de ce même métal, et puisque j'ai nommé a la quantité du métal, je pourrai nommer $\frac{a}{p}$ la quantité de principe oxygine nécessaire pour le saturer. Il est clair que, quand la dissolution est faite, cette quantité doit être ajoutée au fer dans la formule, et retranchée de l'expression de l'acide nitreux ; ainsi la formule deviendra:

$$(a\,♂ + \tfrac{a}{p}\,⊕) + (2\,ab\,\nabla + \tfrac{ab}{q}\nabla)\,(\tfrac{ab}{s}\,⊕ - \tfrac{a}{p}\,⊕ + \tfrac{ab}{t}\,△)$$

« Et, à cause qu'il se dégage de la combinaison une quantité d'air nitreux à peu près égale en poids à celle du principe oxygine absorbée par le métal, il faut retrancher $\frac{a}{p}\,△$ de cette formule pour avoir l'expression réelle de ce qui restera après la dissolution ; et on aura :

$$(a\,♂ + \tfrac{a}{p}\,⊕) + (2\,ab\,\nabla + \tfrac{ab}{q}\nabla) + \tfrac{ab}{s}\,⊕ - \tfrac{a}{p}\,⊕ + \tfrac{ab}{t}\,△ - \tfrac{a}{p}\,△)$$

« Les parenthèses expriment la manière dont sont groupées les molécules de différente nature dans la dissolution.

« Pour plus de simplification, je supposerai que, dans toutes ces dissolutions, la quantité d'acide employée est toujours d'une livre ; d'après quoi, *ab* deviendra égal à l'unité et la formule se réduira à ce qui suit :

$$(a\,♂ + \tfrac{a}{p}\,⊕) + (2\,\nabla + \tfrac{1}{q}\nabla) + (\tfrac{1}{s}\,⊕ - \tfrac{a}{p}\,⊕ + \tfrac{1}{t}\,△ - \tfrac{a}{p}\,△)$$

C'est là l'origine des égalités chimiques, telles que nous les employons aujourd'hui.

Adet et Hassenfratz, au moment de la création de la nomenclature, imaginèrent de nouveaux caractères pour représenter les corps simples et leurs combinaisons. Suivant eux, il doit exister deux grandes classes de caractères, les uns destinés à représenter les corps simples, les autres les corps composés ; mais comme ce sont les corps simples qui forment les corps composés par leurs diverses combinaisons, ces corps exigent des caractères qui soient simples, et à l'aide desquels on puisse rendre les caractères des corps composés. Ils divisèrent les corps simples en six classes : 1° en substances qui paraissent entrer dans la composition du plus grand nombre des corps; 2° en substances alcalines et ter-

reuses; 3° en substances inflammables; 4° en substances métalliques; 5° en substances acidifiables; 6° enfin, en substances composées dont on ne connaît pas encore les composants.

Les corps de la première classe sont représentés par une ligne droite; ceux de la deuxième, par un triangle; ceux de la troisième, par un demi-cercle; ceux de la quatrième, par un cercle; ceux de la cinquième, par un carré; ceux de la sixième, par un carré la pointe en haut. En disposant ces signes de différentes manières et en inscrivant dans le triangle, le cercle ou le carré, la première lettre du nom latin de la substance, ils représentaient ainsi tous les corps simples. En liant ensemble les caractères des substances simples, deux à deux, trois à trois, quatre à quatre, ils formaient les formules des composés binaires, ternaires et quaternaires. Pour indiquer les différentes quantités d'un corps qui s'unit avec un autre, pour former diverses combinaisons, ils faisaient varier les positions respectives des signes de ces deux corps. Ainsi la potasse étant représentée par le signe , et le soufre par pour exprimer la combinaison du soufre et de la potasse où il a saturation réciproque, ils écrivaient la combinaison du soufre et de la potasse où le soufre est en excès était indiquée ; la combinaison de soufre et de potasse, où cette dernière substance prédomine était représentée ainsi etc.

Le système proposé par Adet et Hassenfratz valait certainement mieux que ceux de Gnyton et de Bergman; cependant il était encore trop compliqué et beaucoup trop peu compréhensible au premier coup d'œil.

En 1804, Dalton, pour expliquer la loi des proportions définies et la loi des proportions multiples, donna un sens précis à l'ancienne hypothèse des atomes. Il supposa que la matière est formée d'atomes possédant chacun un poids constant, que les corps simples ne renferment que des atomes de la même espèce, que les corps composés se forment par la juxtaposition d'atomes différents. Il représenta alors les corps simples par des symboles particuliers. Chacun de ces symboles n'indiquait pas une quantité quelconque du corps qu'il désignait, mais bien le poids de l'atome de ce corps comparé au poids de l'atome d'hydrogène pris comme unité. Voici les symboles de quatre corps simples avec les nombres que Dalton affectait à ceux-ci :

○	Oxygène	6,5
⊙	Hydrogène	1
●	Carbone	5
⦶	Azote	5

En combinant ces symboles les uns avec les autres, il représentait facilement les composés binaires, ternaires, quaternaires, etc. Comme exemples, nous citerons les formules suivantes :

○ ⊙	Eau	7,5
○ ⦶	Bioxyde d'azote	11,5
○ ⊙	Gaz oléfiant	6
○ ● ○	Acide carbonique	18
⊙ ● ⊙	Hydrogène carboné	7

Berzélius, en 1818, eut l'idée bien simple de représenter chaque équivalent d'un élément par la lettre initiale de son nom latin, à laquelle quelquefois il en ajoute une autre afin d'éviter toute espèce de confusion. Ce fut là une simplification très importante qui permit d'écrire les formules des corps composés et les réactions chimiques avec la plus grande netteté.

« Ces signes nous permettront, dit Berzélius, quand il s'agira d'indiquer les parties constituantes des corps composés, d'exprimer d'une manière facile à saisir au premier coup d'œil, les éléments dont les corps composés sont formés et le nombre relatif d'atomes entrés en combinaison.

« Nous choisissons pour ces signes les lettres initiales des noms latins des corps simples. Quand les noms de plusieurs corps ont la même initiale, on y ajoute la première lettre qui ne leur soit pas commune. Ainsi C signifie carbone ; C*l* chlore ; C*r* chrome, C*u* cuivre ; C*o* cobalt. On n'ajoute aucune autre lettre aux initiales des métalloïdes, même quand leurs noms commencent par les mêmes lettres que ceux de quelques métaux. Le chlore, le brome et le silicium font cependant exception à cette règle, parce que leurs noms ont les mêmes initiales que le carbone, le bore et le soufre.

« Le nombre des atomes est désigné par des chiffres. Un chiffre placé à gauche multiplie tous les atomes placés à droite jusqu'au +, ou jusqu'à la fin de la formule. Un petit chiffre, placé à droite de la lettre et en haut, comme un exposant algébrique, multiplie seulement les poids atomiques placés à gauche. Ainsi, S^2O^5 signifie un atome d'acide hyposulfurique, et $2S^2O^5$ signifie deux atomes du même acide.

« Dans tous les cas où 2 atomes du radical se combinent avec 1, 3 ou 5 atomes d'oxygène, comme, par exemple, ici le soufre, la formule gagnera beaucoup en clarté, en se servant d'un signe particulier pour les atomes doubles. Ce qu'il y aurait de plus naturel, ce serait de doubler les initiales, de telle manière qu'elles restassent liées en ne formant qu'*un* signe au lieu de *deux*.

« Mais j'ai trouvé que l'on pouvait désigner ces formules avec plus de facilité et avec tout autant de clarté, en barrant l'initiale qui doit représenter deux atomes. La barre se place dans le tiers inférieur de la lettre : ainsi P signifie un atome, P un double atome de phosphore ; A*s* un atome, A*s* un double atome d'arsenic.

« Pour formuler les atomes composés du premier et du second ordre, on s'exprime ainsi : $CuO + SO^3$ veut dire sulfate cuivrique, et $FeO^3 + 3SO^3$ sulfate ferrique. Mais lorsqu'il s'agit d'exprimer la composition d'un sel double, c'est-à-dire un atome composé du troisième ordre, la formule deviendrait de cette manière longue et obscure ; et comme les atomes du second ordre ne sont ordinairement que des oxysels, il est facile d'indiquer le nombre des atomes d'oxygène par des points placés au-dessus des radicaux ; on peut également indiquer

le nombre des atomes du soufre par des virgules, si l'on croit qu'il résulte de l'avantage de cette dernière disposition. Ainsi, on désignera le sulfate cuivrique par $\dot{C}u\ \dddot{S}$, le sulfate ferrique par $\dddot{F}e\ \dddot{S}^{3}$, etc. »

Ce système abrégé de notation, qui consiste à représenter les atomes d'oxygène par des points et les doubles atomes des autres éléments par le symbole barré, n'est plus guère employé qu'en minéralogie.

La première idée de représenter les réactions chimiques par des égalités est due à Lavoisier ; outre les formules qu'il indiqua pour les dissolutions métalliques dans les acides, que nous avons données plus haut, on peut encore citer l'exemple suivant tiré de son *Mémoire sur la fermentation spiritueuse*:

« J'ai déjà fait observer, dans de précédents mémoires, que la manière de raisonner était la même pour toutes les sciences ; que les chimistes, comme les géomètres, ne pouvaient procéder que du connu à l'inconnu, par une véritable analyse mathématique, et que tous les raisonnements en matière de sciences contenaient implicitement de véritables équations.

« Citons-en un exemple. Je suppose que j'aie à analyser un sel dont je ne connais ni l'acide ni la base. J'introduis un poids connu de ce sel dans une cornue ; je verse dessus de l'acide vitriolique et je distille ; j'obtiens de l'acide nitreux dans le récipient, et je trouve dans la cornue du tartre vitriolé ; je conclus que le sel qu'on m'avait donné à examiner était du nitre.

« Mais quel est le mécanisme du raisonnement qui m'a conduit à cette conséquence ? Un instant de réflexion le fera bientôt connaître. Il est clair d'abord que, si j'ai voulu faire le calcul exact des quantités, j'ai été obligé de supposer que le poids des matières employées était le même avant et après l'opération, et qu'il ne s'était opéré qu'un changement de modification. J'ai donc fait mentalement une équation dans laquelle les matières existantes avant l'opération formaient le premier membre, et celles obtenues après l'opération formaient le second, et c'est réellement par la résolution de cette équation que je suis parvenu au résultat. Ainsi, dans la circonstance que je viens de citer, l'acide du sel que je me proposais d'examiner était une inconnue, et je pouvais l'appeler x. Sa base m'était également inconnue, et je pouvais l'appeler y ; et, puisque la quantité de matière a dû être la même avant et après l'opération, j'ai pu dire $x + y +$ acide vitriolique $=$ acide nitreux $+$ tartre vitriolé $=$ acide nitreux $+$ acide vitriolique $+$ alcali fixe, d'où je conclus que $x =$ acide nitreux, $y =$ alcali fixe, et que le sel en question est du nitre.

« Ce raisonnement, dont le fil est si facile à saisir dans une opération simple, telle que celle que je viens de citer, est la même dans les opérations les plus compliquées de la chimie. »

Les symboles des éléments et les formules des corps composés de Berzélius ont rendu beaucoup plus commode l'emploi de ces égalités ou de ces équations pour indiquer les diverses réactions de la chimie.

CHAPITRE V

LES GRANDES LOIS CHIMIQUES

Loi de Lavoisier. — Loi de Wenzel. — Loi de Richter. — Loi de Proust. — Loi de Dalton. — Loi de Gay-Lussac. — Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. — Loi de Dulong et Petit. — Isomorphisme. — Dimorphisme. — Loi de Faraday.

Pour arriver à formuler les lois numériques qui président aux combinaisons chimiques, l'esprit humain dut faire une longue série de recherches, afin de se dégager des idées fausses qui ne l'étreignent que trop souvent. L'histoire des sciences nous montre constamment combien il lui est difficile d'atteindre la vérité, et quel temps il lui faut ensuite pour faire accepter celle-ci d'une façon définitive.

La chimie ne prit un caractère véritable d'exactitude et de précision qu'après l'établissement des lois qui régissent les réactions chimiques ; jusque-là on n'eut que de vagues notions sur les proportions pondérales des corps qui entrent dans les combinaisons.

I. Loi de Lavoisier. — *La somme des poids de deux corps qui se combinent est égale au poids de la combinaison formée.*

Cette loi, connue à juste titre sous le nom de loi de Lavoisier, découle nécessairement de la suite admirable de tous les travaux de cet illustre chimiste. Qu'il nous soit permis, à ce sujet, de citer ici les éloquentes paroles que Dumas a consacrées à la révolution complète opérée dans les idées par le créateur de la chimie moderne :

« Fort de cette longue suite d'expériences, après tant d'épreuves décisives qui ont toutes confirmé ses idées, Lavoisier demeure convaincu que dans toutes les réactions la quantité de matière employée se retrouve toujours dans les produits, sous une autre forme sans doute, mais avec le même poids. Il conçoit alors la possibilité d'établir une équation dans laquelle, en mettant d'un côté toutes les matières employées, de l'autre côté toutes les matières produites, on aura toujours l'égalité dans les poids.

« Et non seulement il conçoit cette vue nouvelle, mais il en tire immédiatement tout le parti qu'on peut en obtenir. « En effet, dit-il, je puis considérer les « matières mises en présence et le résultat obtenu comme une équation algébri- « que ; et en supposant successivement chacun des éléments de cette équation

inconnu, j'en puis tirer une valeur et rectifier ainsi l'expérience par le calcul, et le calcul par l'expérience. J'ai souvent profité de cette méthode pour corriger les premiers résultats de mes expériences et pour me guider dans les précautions à prendre pour les recommencer. »

« Tel est le premier essai de ces équations atomiques que nous écrivons si souvent aujourd'hui; seulement, par suite des progrès de la chimie, nous avons introduit des atomes là où Lavoisier parlait d'un poids quelconque; mais c'est toujours la même idée, le même point de vue. »

« La pensée première de Lavoisier reparaît donc toujours dominante et agissante : *rien ne se perd, rien ne se crée; la matière reste toujours la même; il peut y avoir des transformations dans sa forme, mais il n'y a jamais d'altération dans son poids*. J'emploie ces termes à dessein, ce sont ceux qu'il employait lui-même. »

II. Loi de Wenzel. — Cette loi peut s'énoncer ainsi :

1° *Les poids* b, b', b'',... *des diverses bases qui neutralisent un même poids* a *d'un acide, sont aussi ceux qui neutralisent un même poids* a' *d'un autre acide*;

2° *Les poids* a, a', a''... *des divers acides qui neutralisent un même poids* b *d'une base, sont aussi ceux qui neutralisent un même poids* b' *d'une autre base.*

Depuis longtemps déjà, on avait une notion confuse de quantités et de poids définis présidant aux combinaisons chimiques; cette notion était née de l'action des acides sur les alcalis.

Dès le VIIIe siècle, Geber indique la dose de vinaigre nécessaire pour précipiter le soufre du foie de soufre. Van-Helmont dit que, pour séparer la silice de la liqueur des cailloux, on doit ajouter la quantité d'acide exigée pour la saturation de l'alcali. L'idée de neutralité des sels était familière à Boyle. Vigani, pour démontrer qu'une chaux métallique (oxyde) se combine toujours avec la même quantité d'un même acide pour produire un sel, prit le vert-de-gris (acétate de cuivre), le soumit à la distillation, et constata que la quantité d'acide volatil qui se sépare est à peu près la même que celle qu'on devrait fournir à l'oxyde de cuivre qui reste au fond de la cornue pour le faire repasser à l'état de vert-de-gris.

Homberg, en 1699, pour faire voir que le même alcali se combine dans des proportions différentes avec des acides différents, traitait une quantité déterminée (une once) de sel de tartre calciné (potasse) avec de l'esprit de nitre en excès (acide nitrique), évaporait ensuite à siccité et pesait le résidu. L'augmentation de poids indiquait la quantité d'acide entrée en combinaison. En répétant la même opération, mais en employant différents acides, il avait dressé une table indiquant les diverses proportions d'acides susceptibles de se combiner avec le même poids d'une même base.

Boerhaave (1782) annonce qu'en versant peu à peu de l'acide sur du sel lexiviel (carbonate de potasse), on arrive à un point de la réaction où l'alcalinite disparaît, sans que la masse soit acide.

Enfin, dès le XVIIe siècle, Glaubert avait constaté que deux sels neutres conservaient leur neutralité après s'être décomposés mutuellement.

Bergman et Kirwan reprirent, au XVIII[e] siècle, l'étude de cette question ; ils déterminèrent les poids relatifs des diverses bases capables de saturer un même poids d'un acide, et les poids des divers acides capables de saturer un poids constant d'une même base. Mais leurs résultats sont le plus souvent très inexacts; aussi n'en purent-ils déduire aucune loi.

Bergman (1775) dans son mémoire sur l'acide aérien (acide carbonique) chercha à déterminer les quantités des différents acides capables de saturer 100 parties d'*alcali fixe minéral* (carbonate de soude) au moyen du procédé suivant :

« Soient deux flacons, dont l'un, plus grand, contenant un poids déterminé d'alcali dissous dans l'eau, pèse, y compris cette dissolution et le bouchon, comme A ; dont l'autre, plus petit, rempli d'un acide quelconque, ait un poids égal B ; que l'on verse dans le grand flacon une portion de l'acide du petit, et qu'on les bouche légèrement l'un et l'autre ; dès que l'effervescence aura cessé, qu'on verse de nouveau de l'acide, en ayant toujours soin de fermer de suite le flacon, et que l'on continue ainsi jusqu'à la saturation. Supposons qu'après cela le poids du premier soit a, et celui du second b, il est certain que $B - b$ ayant été versé dans le grand flacon, la perte du petit devrait répondre à ce que l'autre a gagné, ou $B - b = a - A$; or c'est ce qui n'arrive pas, à moins que l'on n'emploie un alcali parfaitement caustique ; autrement on trouve toujours $B - b > a - A$, et la différence $B - b - a + A$, indique le poids de l'air fixe (acide carbonique) qui a été dégagé. Il faut que l'effervescence se fasse lentement, sans augmentation de chaleur, et que le flacon soit d'une grandeur convenable, afin d'éviter qu'il ne sorte un peu de vapeur humide avec l'air fixe, ce qui induirait en erreur.

« Si on évapore maintenant jusqu'à siccité la dissolution contenue dans le grand flacon, et qu'on calcine doucement le résidu pour enlever l'eau de cristallisation et l'acide surabondant qui peut s'y trouver, on reconnaîtra, à l'augmentation du poids connu de l'alcali et de l'air fixe qui en a été dégagé, quelle est la quantité d'acide nécessaire à la saturation de l'alcali privé d'eau et d'air. J'ai obtenu par ce procédé, les résultats suivants :

100 parties d'alcali minéral pur (soude caustique), exigent :
177 d'acide vitriolique (acide sulfurique),
135 1/2 d'acide nitreux (acide nitrique),
125 d'acide marin (acide chlorhydrique),
80 d'air fixe (acide carbonique).
100 parties d'alcali végétal pur (potasse), exigent :
78 1/2 d'acide vitriolique,
64 d'acide nitreux,
51 1/2 d'acide marin,
42 d'air fixe.

« Les quantités d'air fixe que nous avons reconnues dans les deux alcalis fixes s'accordent parfaitement avec cette progression.

« Ce que nous venons de dire des alcalis, a également lieu pour les acides privés de leur eau surabondante ; ainsi, par exemple :

100 parties d'acide vitriolique exigent :

127 1/2 d'alcali végétal pur (soude),
56 1/2 d'alcali minéral pur (potasse),
42 d'alcali volatil pur (ammoniaque).

Kirwan, afin d'exprimer en nombres l'affinité des acides pour les bases par les différentes quantités qu'ils en exigeaient pour leur saturation, commença par rechercher la quantité d'*acide réel* qui se trouve dans chacun des acides vitriolique, nitreux et muriatique, à un degré de pesanteur spécifique donné, puis détermina ensuite quel poids de différentes bases il fallait employer pour saturer un même poids de ces divers acides. Il trouva ainsi que 100 grains de ces trois acides demandent pour leur saturation :

	Potasse	Soude	Chaux	Ammoniaque	Magnésie	Alumine
Acide vitriolique. . .	215	165	110	90	80	76
Acide nitreux	215	165	96	87	75	65
Acide muriatique . .	218	158	89	79	71	55

Kirwan, pour déterminer les quantités d'acide muriatique réel contenues en dissolution dans l'eau, chargea d'acide muriatique gazeux des quantités données d'eau, observa les poids qu'elles avaient acquis en absorbant ce gaz, et en détermina les rapports avec l'accroissement de pesanteur spécifique, de façon à ne plus avoir besoin que de connaître la densité d'une semblable liqueur pour en déduire immédiatement les proportions d'eau et d'acide réel qu'elle renfermait. Mais le même procédé n'étant pas applicable aux acides nitrique et sulfurique, qui ne sont point gazeux, il chercha à déterminer la pesanteur spécifique de l'acide réel contenu dans les acides nitrique et sulfurique ordinaires, en la calculant d'après la supposition qu'à quantité égale d'acide réel, les trois acides minéraux étaient saturés par une quantité égale de potasse ; « les résultats de ces calculs s'étant trouvés d'accord avec les observations des pesanteurs spécifiques de ces acides étendus de diverses quantités d'eau connues, il en conclut la vérité du principe qu'il avait supposé. » C'est ce qui explique pourquoi on trouve dans son tableau qu'il faut 215 grains de potasse pour saturer 100 grains d'acide vitriolique, d'acide nitrique ou d'acide muriatique.

Wenzel examina un phénomène de double décomposition qu'on n'avait pu jusqu'alors expliquer. Lorsqu'on mélange des dissolutions neutres de sulfate de potasse et d'azotate de chaux, il se forme de l'azotate de potasse qui reste en dissolution, et un précipité de sulfate de chaux ; les deux sels qui ont pris naissance dans cette réaction sont neutres comme les premiers. A quelle cause faut-il attribuer la permanence de la neutralité ? Pour résoudre ce problème, Wenzel fit l'analyse des quatre sels ci-dessus, et en conclut que le phénomène de la permanence de la neutralité était dû à cette circonstance, que les rapports relatifs entre les quantités de bases qui saturent une quantité donnée du même acide sont les mêmes pour tous les acides ; en sorte que si l'on décompose de l'azotate de chaux par du sulfate de potasse, l'azotate de potasse et le sulfate de chaux qui en résultent conservent leur neutralité, parce que la quantité de potasse qui

sature un poids donné d'acide azotique est à la quantité de chaux qui sature la même quantité d'acide azotique, comme la potasse est à la chaux qui neutralise une portion donnée d'acide sulfurique.

Ainsi Wenzel trouva que 363 parties d'azotate de chaux contiennent 123 parties de chaux et 240 parties d'acide azotique. Il chercha ensuite combien il fallait d'acide sulfurique pour saturer 123 parties de chaux, et trouva qu'il était nécessaire d'en employer 181,5 parties; cette quantité d'acide pouvait aussi neutraliser 220 parties de potasse.

Il reconnut que pour précipiter 363 parties d'azotate de chaux, il faut 181,5 + 220 = 401,5 parties de sulfate de potasse; le poids de sulfate de chaux précipité est égal à 123 parties de chaux + 181,5 parties d'acide sulfurique = 304,5 parties. Par conséquent les 240 parties d'acide azotique, qui étaient combinées avec les 123 parties de chaux, se sont unies intégralement aux 220 parties de potasse du sulfate de potasse, puisque la liqueur ne renferme pas d'acide libre, ce que l'on peut facilement constater à l'aide d'un papier coloré par le tournesol.

Wenzel exposa les résultats de ses expériences, qui sont plus exacts que ceux d'aucun chimiste de son temps, dans un mémoire intitulé : *Lehre von den Verwandschasten* ou *Théorie des affinités*, publié à Dresde en 1777.

On fit à peine attention aux résultats énoncés par Wenzel.

« Quand on met en parallèle la beauté du résultat de Wenzel et l'exactitude de ses recherches avec le peu de succès que son ouvrage a obtenu, on a lieu d'en être surpris. Son livre ne fit aucun bruit dans la science; il tomba bientôt dans l'oubli, et le nom de Wenzel resta même longtemps inconnu en France. C'est que les brillantes découvertes de Lavoisier, qui occupaient alors tous les esprits, éclipsèrent complètement celles du chimiste saxon qui reposaient sur une base plus modeste, quoique non moins importante » (Dumas).

Le mémoire de Wenzel est excessivement rare; ce que nous venons d'en dire est extrait de la *Théorie des proportions chimiques* de Berzélius, et non de l'original. Nous devons ajouter que Hess (*Journal für praktische chemie*, t. XXIV), Schweigger (*Stœchiometrische Reihen*, Halle, 1853), et Wurtz (*Théorie atomique*) dénient à Wenzel l'honneur de la découverte de la loi qui porte son nom.

« Pendant longtemps, dit Wurtz en parlant de Richter, un autre chimiste allemand, C. F. Wenzel, avait été considéré comme l'auteur de cette grande découverte. Berzélius la lui avait attribuée, Dumas la revendiqua pour lui, et tous les traités de chimie depuis cinquante ans le citent comme le précurseur de Richter. Il était plutôt l'émule des Bergman et des Kirwan. Les analyses de sels neutres qu'il a publiées étaient exactes, mais il n'a mentionné nulle part le fait de la permanence de la neutralité, après la double décomposition de deux sels neutres; il admettait, au contraire, que, dans le phénomène dont il s'agit, la quantité de deux sels neutres qui entrent en réaction, étant calculée d'après leur composition connue, il pouvait rester, après la décomposition, un certain excès d'un des éléments. Cette opinion est contraire aux faits, et devait nécessairement éloigner son auteur de la découverte de la loi de proportionnalité. Cette loi a été annoncée quelques années plus tard par un chimiste (Richter)

beaucoup moins exercé que Wenzel, obscur et diffus, dans ses productions, mais doué d'une singulière pénétration et d'une rare persévérance. »

De la loi de Wenzel. découle l'idée d'équivalence. En effet, si nous nous reportons à l'exemple cité plus haut, nous voyons que la quantité d'acide azotique primitivement unie à la chaux neutralise la quantité de soude abandonnée par l'acide sulfurique ; et, que les mêmes poids de bases neutralisent successivement une quantité constante d'acide sulfurique. On peut donc dire que 123 parties de chaux et 222 parties de potasse *s'équivalent* par rapport à 240 parties d'acide azotique ou 181,5 parties d'acide sulfurique.

Ou, en termes plus généraux, en se reportant à l'énoncé de la loi de Wenzel, puisque les quantités b, b', b''.... de différentes bases peuvent saturer exactement une même quantité d'acide a, ces quantités sont *équivalentes*. Il en est de même des quantités a, a', a''... des différents acides qui peuvent saturer une même quantité b de base.

III. Loi de Richter. — C'est principalement à Richter, chimiste de Berlin, que l'on doit la première indication positive des proportions chimiques. Préoccupé de l'idée d'appliquer les mathématiques à la chimie, et de découvrir des relations numériques entre les quantités des corps qui se combinent, il étendit et confirma par ses expériences les travaux de Wenzel. Il exposa le résultat de ses travaux sur les proportions chimiques dans un ouvrage périodique publié par lui sous le titre de *Uber die neueren Gegenstande der Chemie* (*Sur les nouveaux objets de la chimie*), où il avait pris pour épigramme : *Dieu a tout fait avec mesure, nombre et poids*. C'est surtout dans les cahiers 7, 8 et 9, imprimés de 1796 à 1798, que l'on trouve les expériences les plus remarquables sur les proportions chimiques. « C'est là, dit Berzélius, qu'il examine le phénomène observé par Wenzel, et qu'il l'explique de la même manière que ce dernier. » Il s'attacha surtout aux phénomènes de la précipitation d'un métal dans une dissolution de sel neutre par un autre métal. Il observa que là encore la neutralité du liquide n'est pas altérée. Ainsi si l'on plonge une lame de cuivre dans une solution de nitrate d'argent, l'argent est entièrement précipité par le cuivre, sans que la liqueur devienne acide, et sans qu'on puisse observer le moindre dégagement de gaz.

Richter a donc bien reconnu, dans ses expériences sur la précipitation des métaux les uns par les autres, que *dans tout sel neutre d'un genre déterminé le rapport du poids de l'acide à celui de l'oxygène combiné dans la base est un nombre constant*.

« Mais Richter voulait conserver le langage de la théorie du phlogistique, tout en admettant les doctrines de Lavoisier, et l'on peut croire que l'obscurité de son langage, jointe à l'obscurité de ses vues, eût longtemps empêché celles-ci de se faire jour, si M. Berzélius ne se fût chargé de lui rendre justice » (Dumas).

Richter publia ensuite des tables indiquant les poids de bases qui saturent 1000 parties d'un même acide, et les poids d'acides qui forment des sels neutres avec 1000 parties d'une même base.

Il remarqua que les différentes bases suivent exactement le même ordre dans chacune des tables ; et cet ordre est, d'après lui, le suivant :

1 Alumine	4 Chaux	7 Potasse
2 Magnésie	5 Soude	8 Baryte
3 Ammoniaque	6 Strontiane	

L'ordre suivant lequel les différents acides saturent chaque base est celui-ci, toujours suivant Richter :

1 Acide fluorique	8 Acide sulfurique
2 Acide carbonique	9 Acide succinique
3 Acide sébacique	10 Acide nitrique
4 Acide muriatique	11 Acide acétique
5 Acide oxalique	12 Acide citrique
6 Acide phosphorique	13 Acide tartrique
7 Acide formique	

Richter observa, en outre, que les nombres, dans chaque table, constituent une suite, dont les rapports entre eux, est le même dans toutes les tables. En supposant par exemple que dans la table représentant les carbonates, la quantité de potasse nécessaire pour saturer 100 parties d'acide carbonique, fût trois fois celle qu'il faudrait d'alumine pour produire le même effet, la même chose aurait lieu à l'égard des sulfates, des azotates et de tous les autres genres de sels. Il faudrait trois fois autant de potasse pour saturer 100 d'acide sulfurique, d'acide nitrique, ou de tout autre acide quelconque, que cette saturation eût exigé d'alumine.

Ces faits expliquent comment, lorsque deux sels neutres se décomposent entre eux, les nouveaux sels formés sont neutres aussi, et comment il n'y a ni excès d'acide ou de base de l'un ou de l'autre côté. Les mêmes proportions de bases qui saturent un poids donné d'un acide saturent tous les autres acides; et la même proportion d'acide, nécessaire à la saturation d'une base, opère celle de tous les autres ; il s'en suit qu'on peut assigner à chaque acide et à chaque base des nombres indiquant le poids de chacun d'eux, qui saturera les nombres appliqués à tous les autres acides et bases. C'est ce qu'exécuta Fischer d'après les expériences de Richter ; et c'est aussi d'après cela que le docteur Wollaston construisit sa règle à glissoire d'équivalents chimiques.

« Lorsqu'on lit les travaux de Richter sur les proportions chimiques, dit Berzélius, on s'étonne que l'étude de ces rapports ait pu être négligée un seul instant. Cependant, il y a dans les ouvrages de Richter une circonstance qui contribue à en diminuer l'impression sur l'esprit du lecteur : c'est que les résultats numériques de ses expériences ne sont pas très exacts. Dans ses comparaisons, il part presque toujours du carbonate d'alumine, combinaison que nous savons maintenant ne pouvoir exister. Ses expériences avaient besoin d'être répétées pour détruire le soupçon, qui naît naturellement dans l'esprit du lecteur, que le désir de ce chimiste, de voir confirmer son système, avait influé sur ses résultats. D'ailleurs son style est singulier : il adopte les découvertes de

l'école antiphlogistique, sans pouvoir se résoudre à abandonner entièrement le langage des phlogisticiens ; et, en cherchant à tenir le milieu entre les deux partis, il déplut à l'un et à l'autre. »

Voici une appréciation remarquable de Richter et de ses travaux, due à la plume élégante de Wurtz, que nous nous faisons un devoir et un plaisir de citer textuellement.

« J. D. Richter était préoccupé de l'idée d'appliquer les mathématiques à la chimie, et en particulier de découvrir des relations numériques entre les quantités des corps qui se combinent. Ses efforts, dans cette direction, n'ont pas été également heureux ; car, s'il a reconnu et énoncé le premier la loi de la proportionnalité entre les quantités de bases qui s'unissent au même poids d'acide, et entre les quantités d'acides qui s'unissent au même poids de base, fait important et exact, il a cherché à démontrer, d'un autre côté, que ces quantités formaient des séries numériques dont les termes augmentent suivant des relations simples, ce qui est erroné (1).

« Mais nous n'avons pas à insister sur ce dernier point. Relevons, dans l'œuvre de Richter, les idées justes et les découvertes fondamentales qui recommandent

(1) Richter a cherché à démontrer que les quantités de bases qui saturent un même poids d'acide représentent les termes d'une progression arithmétique, et que les quantités d'acides qui se combinent à un même poids de bases forment les termes d'une progression géométrique. Ainsi, pour prendre des exemples, il trouve que 1000 parties d'acide chlorhydrique sont saturées par 734 parties d'alumine, par 858 parties de magnésie, par 1107 parties de chaux, et par 3099 de baryte. Ces nombres forment les termes d'une série a, $a + b$, $a + 3b$, $a + 19b$, dans laquelle $a = 734$ et $b = 124,5$. Ayant déterminé plus tard la capacité de saturation de la strontiane pour l'acide chlorhydrique, il trouve que cette base occupe dans la série précédente la place $a + 11b$, résultat qu'il a corrigé bientôt, assignant maintenant à la strontiane la place $a + 9b$.

Une relation différente mais très simple existe, d'après lui, entre les quantités d'acides qui saturent un même poids de base. Ainsi les quantités d'acide fluorique 696,4 (fluorhydrique), muriatique 1160,0, sulfurique 1630,0 et nitrique 2290,4 qui saturent 1000 de magnésie forment le premier, le second, le troisième, le quatrième et le cinquième terme d'une progression géométrique : c, cd, cd^3, cd^5, cd^7, dont le premier terme $c = 696,4$, et la raison $d = 1,1854$. De même les quantités d'acides carbonique, sébacique, oxalique, formique, succinique, acétique, citrique, tartarique nécessaires pour neutraliser une même base croissent selon une progression géométrique a, ab, ab^2, ab^3..... Les acides métalliques, au contraire, sont soumis à une autre loi : les quantités d'acide tungstique, chromique, arsénique, molybdique, qui saturent un même poids de base forment les termes d'une progression arithmétique.

Tout cela reposait sur des données inexactes, et quelques-unes de ces erreurs n'ont pas échappé, sans doute, à l'attention des contemporains de Richter et ont contribué à discréditer ses travaux. Lui-même a été plus d'une fois dans le cas de corriger ces derniers ; mais s'il revenait sur quelques détails, il n'en maintenait pas moins les lois numériques énoncées plus haut : les nouveaux chiffres s'y pliaient toujours. Ainsi, en 1797, la soude change de place, dans la série des bases neutralisant un même poids d'acide sulfurique. Richter trouve maintenant que 1000 parties de cet acide sont saturées par 672,1 d'alcali volatil (au lieu de 638 parties), par 858,6 de soude (au lieu de 1218 parties) et par 1604,6 de potasse (au lieu de 1606). Ces nombres croissent comme les termes a, $a + b$, $a + 5b$, tandis que les nombres primitivement admis formaient les termes d'une série a, $a + 3b$, $a + 5b$.

Ce sont là de grandes imperfections dans l'œuvre de Richter, mais si l'on doit le regretter pour sa mémoire, il ne faut pas qu'elles fassent oublier les grandes vérités qu'il a eu la gloire de découvrir (Wurtz).

d'autant plus son nom à l'attention reconnaissante de la postérité qu'il est demeuré méconnu et presque ignoré de son temps.

« Le point de départ des recherches de Richter est le fait, connu de son temps, de la permanence de la neutralité dans la double décomposition de deux sels neutres. Il s'agit d'expliquer ce fait, et cette explication Richter la trouve et l'exprime clairement. Dans le premier volume, paru en 1792, de ses *Eléments de Stœchyométrie,* il s'exprime ainsi : soient A et B les poids ou *masses* de deux combinaisons (sels) neutres qui se décomposent exactement, les nouveaux corps demeurant neutres ; soient a la masse d'un élément dans A, et b celle d'un élément dans B ; les masses des deux éléments en A seront $a + A - a$, et et en B ils seront $b + B - b$. Avant la décomposition les rapports des masses (poids) dans les combinaisons neutres A et B seront :

$$\frac{a}{A - a} \quad \text{et} \quad \frac{b}{B - b}. \quad (1)$$

« Après la décomposition, les masses des éléments dans les nouveaux produits seront : $a + B - b$ et $b + A - a$, et les rapports de ces masses seront :

$$\frac{a}{B - b} \quad \text{et} \quad \frac{b}{A - a}$$

« Si donc on connaît le rapport des masses (des éléments) dans les combinaisons primitives, on connaît aussi ce même rapport dans les nouvelles combinaisons.

« Richter désigne sous le nom de *séries de masses* les quantités d'éléments analogues (acides ou bases) qui se combinent avec un même poids d'un autre élément, et il établit de telles séries dès 1793. Dans la suite de l'ouvrage que nous venons de citer il énonce clairement cette proposition : que les différentes quantités de bases qui forment des sels neutres avec 1000 parties d'acide muriatique anhydre, forment aussi des sels neutres avec un même poids (1394 parties) d'acide vitriolique anhydre. Il en résulte, suivant la formule donnée plus haut, que si l'on prend un poids A d'un muriate (chlorure) renfermant 1000 parties d'acide et un poids A — 1000 de base, et un poids B d'un sulfate renfermant 1394 d'acide sulfurique et B — 1394 d'une seconde base, cette quantité de la dernière base neutralisera aussi exactement 1000 parties d'acide muriatique, tandis que la quantité A — 1000 de la première base suffira pour neutraliser exactement 1394 parties d'acide sulfurique.

« Si donc on mêle les deux sels primitifs, le muriate et le sulfate neutres, il résultera de leur double décomposition un nouveau muriate et un nouveau sulfate également neutres. C'est ainsi que Richter explique le fait de la permanence de la neutralité, lorsque deux sels neutres échangent leurs bases et leurs acides. Il a donné, à cette époque (1793) et dans le même ouvrage, les premières « séries des masses » pour les bases alcalines et terreuses, c'est-à-dire les quantités équivalentes de bases saturant un même poids (1000 parties) d'acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique.

(1) L'auteur écrivait $\frac{A - a}{a}$ et $\frac{B - b}{b}$. Nous avons renversé ces fractions (Wurtz).

:s séries :

	A. sulfurique	A. muriatique	A. nitrique
Potasse	1606	2239	1143
Soude	1218	1699	867
Alcali volatil	638	889	453
Baryte	2224	3099	1581
Chaux	796	1107	565
Magnésie	616	858	438
Alumine	526	734	374

ombres sont loin d'être corrects, mais la loi de proportionnalité à .ichter a attaché justement son nom s'en dégage pourtant. Il les a et corrigés plus tard. Ayant déterminé les quantités de chaux et de ui neutralisent 1000 parties d'acide fluorique (fluorhydrique), il établit uantités sont, à très peu de chose près, proportionnelles à celles qui nt 1000 parties d'acide muriatique. A cette occasion il affirme que ses d'alcalis ou de terres alcalines, quand elles maintiennent la neutra- : une même masse d'un quelconque des trois autres acides volatils que, muriatique, nitrique) conservent toujours les mêmes rapports les. » La pensée est juste, bien que la forme ne soit pas heureuse. ouve rarement l'expression propre. Voici en quels termes il cherche ser la loi qu'il a découverte. Il appelle *élément déterminant* la substance ır exemple) qui entre en combinaison avec une série de substances qu'il nomme *éléments déterminés.*

la masse d'un élément déterminant, les masses de « ses » éléments s étant *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, etc. ; soit Q la masse d'un autre élément détermi- , γ, δ, ε, etc. étant les masses de « ses » éléments déterminés, de telle :ndant que *a* et α, *b* et β, *c* et γ, *d* et δ, *e* et ε, représentent les mêmes et que, d'autre part, $P + a$, $Q + \beta$, $P + b$ et $Q + \gamma$, $P + c$ et $Q + \alpha$, composent par double affinité de telle sorte que les nouveaux produits t neutres, on observera que les masses *a*, *b*, *c*, *d*, *e* ont entre elles les pports que les masses α, β, γ, δ, ε, etc. Voilà la découverte de Richter l'a exposée lui-même en 1795 dans le quatrième fascicule de ses ıngen über die neueren Gegenstände der Chemie. »

:st pas tout. On doit à sa pénétration une autre découverte importante rapport avec celle que nous venons de mentionner.

;it ici des sels métalliques proprement dits. Lorsque deux de ces sels ıosent par double affinité, c'est-à-dire lorsqu'ils échangent leurs bases :ides, le métal de l'un rencontre dans l'autre justement la quantité : nécessaire pour le maintenir en dissolution dans l'acide ; en d'autres s quantités de divers métaux nécessaires pour former des sels neu- : dissolvant dans un même poids d'acide, absorbent la même quantité :. Dans le langage de Lavoisier cette proposition, très exacte d'ail- ris une forme plus claire, lorsqu'on a dit, plus tard, que les quantités s d'oxydes qui se combinent avec un même poids d'acide renferment quantité d'oxygène. Et Richter est allé très loin dans cet ordre d'idées.

Il admet que les rapports selon lesquels l'oxygène se combine avec d'autres corps, particulièrement avec les métaux, sont parfaitement définis, et que la quantité d'oxygène qu'un métal fixe en se dissolvant dans un acide, n'est pas toujours la même que celle qu'il absorbe lorsqu'on le chauffe à l'air. Il est conduit ainsi à distinguer divers degrés d'oxydation, notamment pour le fer et le mercure. Ce dernier forme deux oxydes capables d'engendrer des sels. Chacun de ces oxydes offre une composition parfaitement fixe, et passe avec cette composition d'un sel dans un autre, par voie de double échange. Ces recherches datent de la fin du siècle dernier, et il semble que l'influence de Lavoisier se soit fait sentir dans la manière dont elles ont été conçues et exprimées, et cela à l'insu de l'auteur et en dépit de l'opposition qu'il professait pour les doctrines du réformateur. Cette opposition même semble avoir contribué à discréditer les travaux de Richter : son heure n'était pas venue ; l'intérêt était ailleurs, et en Allemagne, comme en France et en Angleterre, les esprits étaient entraînés par le courant des idées nouvelles.

« On a quelque peine à mettre d'accord le sens et même l'énoncé des grandes découvertes de Richter avec les théories phlogistiques qu'il défendait et qui semblaient le diriger. On comprend, à la rigueur, qu'il put envisager les acides comme des corps non décomposables : il ne considérait que leurs rapports pondéraux, qui sont indépendants de leur constitution. Mais comment concilier ses opinions sur la nature des oxydes, sur la fixité de leur composition, sur l'égalité des poids d'oxygène que prennent les métaux en se dissolvant dans des quantités équivalentes d'acide, comment concilier ces notions justes et simples avec la conception erronée du phlogistique? Il faut dire que Richter avait accommodé tout cela. Pour lui, les chaux métalliques ou oxydes étaient formées par la combinaison des métaux avec de l'oxygène, combinaison donnant lieu à la perte de phlogistique impondérable. A la bonne heure, voilà une théorie du phlogistique singulièrement amendée ! Mettez chaleur au lieu de phlogistique, et vous direz vrai. Nous pouvons donc absoudre Richter de ce chef-là, mais ses contemporains étaient plus sévères, et lui-même avoue, en 1799, avoir été mis au ban de la saine raison et du bon sens, par les partisans des doctrines antiphlogistiques.

« L'auteur profond, mais embarrassé, de la grande découverte dont il s'agit, la proportionnalité qui existe entre les poids des éléments dans les combinaisons chimiques, a trouvé, fort heureusement, un commentateur clairvoyant et ingénieux. G. E. Fischer a donné en 1802 une traduction en allemand des recherches de Berthollet sur l'affinité, et s'est appliqué, dans cet écrit, à exposer et à simplifier les déductions que Richter avait tirées du fait du maintien de la neutralité après la décomposition de deux sels neutres. Il a réussi dans cette tâche, et la simplification qu'il a apportée à l'énoncé de la loi de la proportionnalité consiste en ceci : Richter avait donné pour chaque acide et pour chaque base une série de neutralisation ; il avait déterminé les quantités de bases qui saturent 1000 p. d'acide sulfurique, 1000 p. d'acide nitrique, 1000 p. d'acide chlorhydrique ; il avait indiqué, d'un autre côté, les quantités d'acides nécessaires pour saturer 1000 p. de chaque base. Tout en reconnaissant que les quan-

tités d'acides et les quantités de bases composant ces séries sont proportionnelles, il avait inutilement multiplié le nombre de ces dernières. Fischer a reconnu qu'on pouvait les condenser en une seule, en rapportant les quantités d'acides et de bases qu'elles renferment à une seule unité, 1000 p. d'acide sulfurique. De fait, il a donné la première table d'équivalents chimiques, et la voici :

Bases		Acides	
Alumine	525	Fluorique	427
Magnésie	615	Carbonique	577
Ammoniaque	672	Sébacique	706
Chaux	793	Muriatique	712
Soude	859	Oxalique	755
Strontiane	1329	Phosphorique	979
Potasse	1605	Formique	988
Baryte	2222	Sulfurique	1000
		Succinique	1209
		Nitrique	1405
		Acétique	1480
		Citrique	1683
		Tartareux	1694

« Les nombres inscrits dans ces deux colonnes représentent, en effet, des quantités équivalentes de bases et d'acides. Pour neutraliser une base quelconque de la première série par une acide quelconque de la seconde, il faut prendre de cette base et de cet acide des quantités indiquées par les nombres placés en regard du nom. Ces nombres expriment les rapports de neutralité entre les bases et les acides, et le tableau qui les renferme résume, sous une forme saisissante et commode, la composition d'un grand nombre de sels neutres.

« Le tableau qui précède fait partie d'une note de Fischer qui a été insérée dans la *Statique chimique* de Berthollet. C'est par son traducteur que ce dernier chimiste a été initié aux recherches de Richter. Il avait traité le même sujet dans le chapitre de la *Statique* intitulé : « De l'acidité et de l'alcalinité », et il avait mentionné l'opinion de Guyton de Morveau, concernant le parti que l'on pouvait tirer du maintien de la neutralité, après la décomposition de certains sels neutres, pour calculer d'avance et pour contrôler la composition des sels formés. Mais l'un et l'autre chimiste reconnaissent que Richter les avait devancés dans cette voie. Voici comment s'exprime Berthollet à ce sujet : « Les observations précédentes me paraissent conduire nécessairement à cette conséquence que je n'ai fait qu'indiquer dans mes recherches sur les lois de l'affinité, mais que Richter a établie positivement, savoir que les différénts acides suivent des proportions correspondantes avec les différentes bases alcalines pour parvenir à un état neutre de combinaison ; cette considération peut être d'une grande utilité pour vérifier les expériences qui sont faites sur les proportions des éléments des sels et même pour déterminer celles sur lesquelles l'expérience n'a pas encore prononcé, et pour établir la méthode la plus sûre et la plus facile pour remplir cet objet si important pour la chimie. »

« Ainsi Berthollet admettait la loi de proportionnalité découverte par Richter, bien qu'il eût révoqué en doute la fixité de certaines combinaisons chimiques. Il est vrai que les sels neutres, précipités à l'état insoluble ou séparés à l'état de cristaux de leur solution, se trouvent dans des conditions physiques compatibles, selon lui, avec une composition fixe.

« Ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, on doit à Richter une autre découverte importante. Il a reconnu que les quantités de divers métaux qui se dissolvent dans un même poids d'acides se combinent aussi avec le même poids d'oxygène. Cette découverte a passé inaperçue, et Gay-Lussac l'a faite de nouveau en 1808. Il en a été de même de ce fait que Richter avait établi : savoir que certains métaux, comme le fer et le mercure, peuvent se combiner en plusieurs proportions avec l'oxygène de manière à former deux degrés d'oxydation. Proust a découvert le fait une seconde fois et l'a fortement accentué dans sa discussion contre Berthollet, mais sans reconnaître que les quantités d'oxygène que renferment les différents oxydes d'un même métal augmentent dans un rapport très simple (1).

« Nous dirons donc que, dès la fin du siècle dernier et au commencement du nôtre, un certain nombre de faits exacts, concernant la composition des sels et, en général, des combinaisons chimiques avaient été découverts, mais que ces découvertes étaient isolées les unes des autres et comme éparses dans la science. Leur haute signification avait échappé aux chimistes, et le lien théorique qui les unit était encore profondément caché. Il était réservé à un savant anglais (Dalton) de les compléter par une découverte de premier ordre et de les coordonner par une hypothèse simple et féconde. »

NOTE A.

Voici la note de Fischer, insérée dans la *Statique chimique* de Berthollet, à laquelle Wurtz fait allusion dans son appréciation sur Richter :

« Le sujet que Berthollet traite à la fin de la première suite de son ouvrage sur les affinités a déjà été traité en 1792 par Richter dans sa *Stéchiométrie*, § 1ère, p. 124. Guyton en parle aussi dans les *Mémoires de l'Institut*, pour l'année 1797, sans avoir eu connaissance de l'ouvrage de Richter, qui, quoique rempli d'expériences et d'observations très intéressantes, est très peu connu en Allemagne. Mais c'est la faute de l'auteur, qui devait les séparer des hypothèses, et ne pas vouloir les mêler toujours avec des calculs qui le rendent obscur pour beaucoup de lecteurs.

« Voici comment Richter s'exprime :

« Si deux solutions neutres sont mêlées ensemble, et qu'il s'en suive une décomposition, les produits qui en résulteront seront presque sans exception, également neutres. Mais si les deux solutions, ou une des deux, n'étaient pas neutres, les produits ne le seraient pas non plus. »

« Richter n'a pas cité les exceptions, mais Berthollet en cite quelques-unes qui ont lieu dans le cas où, dans le mélange, il y a des sels métalliques : il n'y aurait peut-

(1) Proust admettait que 100 p. de cuivre se combinent avec 17 2/3 à 18 p. d'oxygène pour former le premier oxyde ou semi-oxyde de cuivre, et avec 25 p. d'oxygène pour former le second oxyde, c'est-à-dire l'oxyde noir. Les chiffres exacts sont 12,6 et 25,2. Si l'analyse des deux oxydes eût été plus correcte, Proust aurait pu reconnaître la loi des proportions multiples (Wurtz).

être d'ailleurs aucune exception. L'idée de neutralité ne semble pas applicable à ces sels; ils conservent tous un excès d'acide dans l'état liquide; leurs bases ne sont point solubles dans l'eau, et elles n'agissent point avec les acides comme des alcalis. Ce sont cependant des conditions nécessaires à la neutralité. Quoi qu'il en soit, on pourra regarder avec Richter, Guyton et Berthollet, la loi comme stable, lorsqu'il s'agira d'une base alcaline et d'un acide.

« On peut tirer de là les conclusions suivantes :

« 1° Les quantités de deux bases alcalines qui sont nécessaires pour neutraliser des parties égales d'un acide, sont en proportion des quantités de ces mêmes bases, nécessaires pour neutraliser tout autre acide.

« Soient A et B deux acides, *a* et *b* deux bases alcalines. Les deux sels neutres A*a*, B*b*, sont supposés tels que, dans leur mélange, ils changent complètement de base. Il résultera donc de cette supposition, que A d'abord neutralisé par *a*, le sera ensuite par *b*, et que, par conséquent, les quantités de *a* et de *b*, qui sont capables de neutraliser A, doivent être capables de neutraliser une autre quantité de B, qui est fixe.

« Il est clair qu'on peut changer les mots *bases* et *acides*, et que la loi est applicable à toutes les combinaisons neutres, même lorsque A*a* et B*b* ne changent pas de bases, puisqu'on pourra toujours renverser l'expérience en mêlant A*b* avec B*a*.

« 2° Si on connaît A*a*, A*b*, B*b* par l'expérience, on pourra trouver B*a* par le calcul. Richter se sert de cette conclusion pour trouver la proportion de neutralisation, lorsqu'il est difficile de la fixer immédiatement; mais il a déterminé en grande partie les proportions par l'expérience.

« 3° Lorsqu'on aura trouvé par l'expérience combien il faut d'alcali et de terre pour neutraliser 1000 parties d'acides sulfurique, nitrique ou muriatique, on verra bien que chaque table contient d'autres nombres; mais les nombres de chaque table seront entre eux dans la même proportion que les nombres de l'autre la donnent. Le même cas aurait lieu si l'on examinait combien il faut d'acide pour neutraliser 1000 parties de soude, d'ammoniaque ou de chaux.

« C'est d'après cette vue que Richter a traité la matière. Il s'est donné la peine d'examiner chaque acide, dans sa relation envers les bases, par l'expérience et le calcul, et de donner ses résultats en tables; c'est ce qui remplit la plus grande partie de ses ouvrages depuis 1791 jusqu'à 1800.

« Il semble que Richter n'ait pas fait attention que toutes ses tables peuvent être réduites dans une seule de 21 nombres, divisée en deux colonnes, au moyen desquelles on peut les réduire toutes par une règle de trois. Voici celle que j'ai calculée d'après les nouvelles tables de Richter, dont plusieurs diffèrent des précédentes.»

Nous donnons ici la table calculée par Fischer, en mettant en regard des nombres trouvés par lui, ceux qui sont adoptés actuellement :

Bases.	Nombres de Fischer.	Nombres actuels.
Alumine	525	428
Magnésie	615	500
Ammoniaque	672	»
Chaux	793	700
Soude	859	775
Strontiane	1329	1295
Potasse	1605	1177
Baryte	2222	1912

Acides.	Nombres de Fischer.	Nombres actuels.
—	—	—
A. sulfurique.......	1000	1000
— fluorhydrique....	427	500
— carbonique......	577	550
— chlorhydrique....	712	912
— oxalique.........	755	900
— phosphorique....	979	887
— formique........	988	925
— succinique.......	1209	1224
— nitrique.........	1405	1350
— acétique.........	1480	1275
— citrique.........	1683	1375
— tartrique........	1694	1650

« Cette table veut dire que si l'on prend une matière de ces colonnes, par exemple a potasse de la première, à laquelle correspond le nombre 1605, les nombres de l'autre colonne montreront combien il faut de chaque acide pour neutraliser ces 1605 parties de potasse ; il leur faudra, par exemple, 427 d'acide fluorique (fluorhydrique), 577 d'acide carbonique, etc. Si l'on prend une matière de la seconde colonne, on se servira de la première colonne pour savoir combien il faut de terre ou d'alcali pour la neutraliser.

« Tous ces nombres peuvent, pour ainsi dire, être regardés comme les représentants de la force d'affinité ; et les matières d'une colonne, qui sont proches l'une de l'autre, sont en proportion inverse des deux nombres de l'autre colonne qui leur correspondent. La potasse et la soude sont en proportion de 859 à 1605 envers chaque acide ; mais il suit de l'examen de Berthollet que les nombres ne suffisent pas pour expliquer, par le calcul, les phénomènes de l'affinité simple et double.

« On voit que l'ouvrage de Richter contient des choses excellentes pour la théorie des affinités ; mais il contient aussi beaucoup d'hypothèses insoutenables, parmi lesquelles je range ce qu'il dit de la grandeur des masses.

« Richter donne à ses tables un ordre déterminé d'après la grandeur des nombres ; mais il fait des sous-divisions à chaque colonne, plaçant séparément les trois alcalis du côté des bases, ainsi que les acides fluorique, sulfurique, muriatique et nitrique du côté des acides. Il croit à la fin qu'il doit exister une autre loi dans la manière dans laquelle les nombres se suivent ; et il trouve, après de longs calculs, que ces nombres du côté des bases doivent être regardés comme faisant partie d'une progression arithmétique, et ceux du côté des acides, comme faisant partie d'une progression géométrique.

« Il est certain que les nombres des tables peuvent être regardés comme des séries en progression ; mais Richter se trompe, s'il croit y avoir trouvé la loi des proportions de neutralité, ou des forces d'affinité. C'est la propriété de tout nombre de pouvoir être considéré comme faisant partie d'une série arithmétique ou géométrique. Richter pouvait faire la même chose dans sa sous-division, comme je l'ai fait dans la table que je viens de donner. C'est encore plus facile si on prend la liberté que prend de temps en temps Richter, d'augmenter ou de diminuer un nombre pour rendre la série plus complète. »

NOTE B.

Extraits du Mémoire de Gay-Lussac sur le rapport qui existe entre l'oxydation des métaux et leur capacité de saturation pour les acides (lu à l'Institut le 5 décembre 1808).

« Je me propose de déterminer le rapport (rapport qui existe entre la quantité du métal précipité et celle du métal précipitant) et de prouver que la quantité d'acide que ces divers métaux exigent pour se saturer, est en raison directe de la quantité d'oxygène qu'ils renferment. Je suis parvenu à ce principe, non par la comparaison des proportions connues des sels métalliques, qui sont en général trop peu exactes pour qu'on puisse y reconnaître quelque loi, mais en observant la précipitation mutuelle des métaux de leurs dissolutions acides.

« Lorsqu'on précipite, en effet, une dissolution d'acétate de plomb par une lame de zinc, il se forme une belle végétation connue sous le nom d'arbre de Saturne, et qui est due à la réduction du plomb par un procédé galvanique. On obtient, en même temps, une dissolution d'acétate de zinc, aussi neutre que l'était celle de plomb, et entièrement exempte de ce dernier métal. Il ne se dégage point ou presque point d'hydrogène pendant la précipitation ; ce qui prouve que tout l'oxygène nécessaire au zinc, pour se dissoudre et saturer l'acide, lui a été fourni par le plomb.

« Si on met dans une dissolution de sulfate de cuivre, légèrement acide, de la tournure de fer bien décapée, et en grande proportion, le cuivre est précipité presqu'instantanément, la température s'élève beaucoup, et il ne se dégage aucun gaz. Le sulfate de fer qu'on obtient est celui dans lequel l'oxyde est au *minimum*, et son acidité est exactement la même que celle du sulfate de cuivre employé.

« On obtient des résultats semblables en décomposant l'acétate de cuivre par le plomb, surtout à l'aide de la chaleur. Mais puisque le zinc précipite le plomb de sa dissolution acétique, il faut en conclure qu'il précipiterait aussi le cuivre de sa combinaison avec l'acide acétique. L'expérience est ici parfaitement d'accord avec la théorie.

« On sait avec quelle facilité le cuivre précipite l'argent de sa dissolution nitrique. Tout l'oxygène dont il a besoin pour se dissoudre lui est fourni par l'oxyde d'argent, car il ne se dégage aucun gaz et l'acidité ne change pas.

« Il en est encore de même du cuivre à l'égard du nitrate de mercure, et du cobalt à l'égard du nitrate d'argent. Dans ce dernier exemple, comme dans les précédents, le métal précipitant trouve dans l'oxyde du métal qu'il précipite tout l'oxygène qui lui est nécessaire pour s'oxyder, et neutraliser au même degré l'acide de la dissolution.

« Ces faits, qui me paraissent incontestables, conduisent naturellement au principe que j'ai énoncé, savoir : que l'acide dans les sels métalliques est directement proportionnel à l'oxygène dans leurs oxydes. Car puisque le métal précipitant trouve dans celui qui est précipité tout l'oxygène dont il a besoin pour s'oxyder, et neutraliser au même degré l'acide de la dissolution, il s'en suit que la quantité d'oxygène dans chaque oxyde reste la même, et que par conséquent il se dissout d'autant moins du métal précipitant qu'il a plus d'affinité pour l'oxygène. Ainsi, si l'on suppose deux métaux dont l'un prenne deux fois plus d'oxygène que l'autre, il se dissoudra deux fois plus du second que du premier, pour neutraliser la même quantité d'acide.....

« Ainsi, je crois qu'on peut rigoureusement conclure de ces faits, que l'acide dans les sels est exactement proportionnel à l'oxygène des oxydes.

« On voit déjà, comme conséquence de ce principe, qu'en décomposant un sel métallique neutre par un métal susceptible de former aussi un sel neutre, il ne doit se dégager ni oxygène, ni acide, attendu que l'un et l'autre sont dans un rapport convenable pour former un sel neutre avec le métal décomposant. (*Mémoires de la Société d'Arcueil.* Tome 2.)

IV. Loi des proportions définies ou loi de Proust. — *Tout corps composé pour prendre naissance a toujours besoin des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions*, ou, en d'autres termes, *les corps se combinent en proportions définies.*

La fixité des rapports suivant lesquels les corps se combinent a été reconnue et admise, vers la fin du XVIIIe siècle, par quelques chimistes seulement, par tous à partir de 1806, après la discussion célèbre qui s'établit à ce sujet entre Berthollet et Proust.

Lavoisier dit d'une manière formelle que, dans chaque oxyde, dans chaque acide, le rapport de l'oxygène est fixe, et qu'il importe de déterminer exactement ce rapport pour chaque composé oxygéné. Il admet, en outre, que la différence qui existe entre les acides du soufre et entre les composés oxygénés de l'azote, tient à la propriété possédée par ces corps simples de s'unir à l'oxygène en plusieurs proportions, de telle sorte que chaque degré d'oxydation corresponde à un rapport déterminé et constant entre les poids des deux éléments.

« Mais une circonstance remarquable que présente l'oxygénation des corps combustibles, dit Lavoisier, et, en général, d'une partie des corps qui se transforment en acides, c'est qu'ils sont susceptibles de différents degrés de saturation, et les acides qui en résultent, quoique formés de la combinaison des deux mêmes substances, ont des propriétés fort différentes qui dépendent de la différence de proportions. L'acide phosphorique, et surtout l'acide sulfurique, en fournissent des exemples. Si le soufre est combiné avec peu d'oxygène, il forme à ce premier degré d'oxygénation un acide volatil, d'une odeur pénétrante, et qui a des propriétés toutes particulières. Une plus grande proportion d'oxygène le convertit en un acide fixe, pesant, sans odeur, et qui donne dans les combinaisons des produits fort différents du premier...

« L'acide du nitre est susceptible de se présenter dans un grand nombre d'états qui dépendent du degré d'oxygénation qu'il a éprouvé, c'est-à-dire de la proportion d'azote et d'oxygène qui entrent dans sa composition. Un premier degré d'oxygénation de l'azote constitue un gaz particulier que nous continuerons de désigner sous le nom de gaz nitreux ; il est composé d'environ 2 parties en poids d'oxygène et d'une d'azote, et dans cet état il est immiscible à l'eau. Il s'en faut beaucoup que l'azote dans ce gaz soit saturé d'oxygène, il lui reste, au contraire, une grande affinité pour ce principe, et il l'attire avec une telle activité qu'il l'enlève même à l'air de l'atmosphère sitôt qu'il est en contact avec lui. La combinaison du gaz nitreux avec l'air de l'atmosphère est même devenue un des moyens qu'on emploie pour déterminer la quantité d'oxygène contenu dans ce dernier et pour juger de son degré de salubrité. Cette addition d'oxygène convertit le gaz nitreux en un acide puissant qui a une grande affinité avec l'eau et qui est susceptible lui-même de différents degrés d'oxygénation. Si la proportion de l'oxygène et de l'azote est au-dessus de trois parties contre une, l'acide est rouge et fumant : dans cet état nous le nommons acide nitreux ; on peut, en le faisant légèrement chauffer, en dégager du gaz nitreux. Quatre parties d'oxygène contre une d'azote donnent un acide blanc et sans couleur, plus fixe au feu que le précédent, qui a moins d'odeur, et dont les deux principes constitutifs sont plus solidement combinés : nous lui avons donné, d'après les principes exposés ci-dessus, le nom d'acide nitrique.

« Ainsi l'acide nitrique est l'acide du nitre surchargé d'oxygène ; l'acide nitreux est l'acide du nitre surchargé d'azote, ou, ce qui est la même chose, de gaz nitreux ; enfin, le gaz nitreux est l'azote qui n'est point assez saturée d'oxygène pour avoir les propriétés des acides. C'est ce que nous nommerons plus bas un oxyde. »

La loi de fixité a donc été expressément admise et clairement énoncée par Lavoisier ; en faisant un pas de plus, comme le remarque Wurtz, il découvrait la loi des proportions multiples. Mais ce pas décisif, il ne l'a pas fait. Et même en ce qui concerne la fixité des proportions chimiques, s'il était convaincu lui-même du fait, il n'a pas réussi à faire partager cette conviction par tous les chimistes ses contemporains.

En effet, Berthollet, son élève, dans ses *Recherches sur les lois de l'affinité*, lues en 1799 à l'Institut d'Egypte qui siégeait au Caire, et ensuite dans sa *Statique chimique* publiée en 1803, chercha à établir que les combinaisons chimiques se font en toutes proportions. Suivant lui, les éléments ont leur maximum et leur minimum, au-delà desquels ils ne sauraient se combiner ; mais, entre ces deux limites, ils le peuvent dans toutes les proportions. « Lorsque des corps se combinent dans des rapports fixes et invariables (d'après Berthollet), ces phénomènes sont dus à d'autres circonstances, telles que la cohésion, par laquelle une combinaison tend à devenir solide, et l'expansion, qui la fait passer à l'état de gaz. Les éléments qui, en se combinant, subissent une forte condensation, s'unissent toujours dans des proportions fixes ; c'est ainsi, par exemple, que le gaz oxygène et le gaz hydrogène ne se combinent jamais que dans une seule proportion ; mais lorsque, d'autre part, les éléments combinés restent au même état de densité, les combinaisons ont lieu dans toutes les proportions entre le maximum et le minimum. Suivant cette opinion, la fixité dans les rapports des éléments des acides, des sels, etc., ne dépend que de la cristallisation, de la précipitation, ou, lorsqu'ils sont à l'état de gaz, de la condensation. Berthollet fit nombre d'expériences ingénieuses pour démontrer la vérité de cette assertion, et bien que nous trouvions maintenant qu'elle n'explique pas d'une manière assez complète les faits multipliés que des travaux plus récents ont découverts, il faut avouer que ce savant a exposé ses opinions, ainsi que les preuves sur lesquels elles s'appuient, avec une clarté et une sagacité qui entraînent la conviction. Examinant ensuite les données de Richter sur les capacités de saturation des bases et des acides, il trouva d'autres nombres que ce dernier...

« La *Statique chimique* de Berthollet fit naître entre lui et Proust une discussion sur la fixité des proportions de plusieurs combinaisons, discussion aussi remarquable par la solidité des arguments produits des deux côtés que par le ton modéré avec lequel elle fut soutenue. On crut d'abord que les effets de l'action de la masse chimique, constante dans les liquides, pouvaient s'étendre à des combinaisons solides, telles que les oxydes métalliques, admettant qu'entre le maximum et le minimum d'oxydation d'un métal il pouvait y avoir un nombre infini de degrés. Proust s'appliqua principalement à prouver que cette idée était inexacte, et démontra que les métaux ne produisent, avec le soufre comme avec l'oxygène, qu'une ou deux combinaisons dans des proportions fixes et invariables, tous

les degrés intermédiaires qu'on avait cru observer n'étant, en effet, que des mélanges de deux combinaisons à proportions fixes. Proust observa que le passage d'un degré d'oxydation à l'autre se fait par des sauts déterminés d'une quantité d'oxygène à l'autre ; il essaya, pour quelques oxydes, d'en évaluer la grandeur, et s'il avait pu alors exécuter des analyses bien exactes, le rapport des multiples ne lui aurait pas échappé. Berthollet se défendit avec une sagacité qui tient en suspens l'esprit de ses lecteurs, même lorsque leur propre expérience leur parlait en faveur des opinions de Proust ; mais le grand nombre d'analyses faites depuis lors a enfin décidé la question conformément aux idées de ce dernier savant » (Berzélius, *Traité de chimie*).

En 1799, Proust, dans ses *Recherches sur le cuivre*, ayant remarqué que, lorsqu'on dissout le carbonate de cuivre naturel dans un acide, et qu'on précipite ensuite la dissolution par un carbonate alcalin, on obtient une quantité de carbonate de cuivre égale à celle du carbonate naturel qui avait été dissous, en conclut que la composition du carbonate de cuivre est fixe.

« Si 100 parties de ce carbonate (naturel), dissoutes dans l'acide nitrique, dit-il, et départies (précipitées) par les carbonates alcalins, nous donnent 100 parties de carbonate artificiel ; si la base de ces deux combinaisons est l'oxyde noir, il faut reconnaître cette main invisible qui tient pour nous la balance dans la formation des composés, et qui en façonne à son gré les attributs ; il faut en conclure que la nature n'opère pas autrement dans les profondeurs du globe qu'à sa surface ou entre les mains de l'homme. Ces proportions toujours invariables, ces attributs constants qui caractérisent les vrais composés de l'art ou ceux de la nature, en un mot ce *pondus naturæ* si bien vu de Stahl ; tout cela, dis-je, n'est pas plus au pouvoir du chimiste que la loi d'élection qui préside à toutes les combinaisons. D'après ces considérations, n'est-il pas juste de croire que le carbonate de cuivre natif ne diffère jamais de celui que l'art construit à son imitation ? Y a-t-il, en effet, quelque différence entre le carbonate de soude natif et le naturel ? Non. Pourquoi, dès lors, y en aurait-il entre ceux du cuivre ou des autres métaux, quand, d'ailleurs, aucune cause perturbatrice n'a dérangé la tendance réciproque des facteurs de ces combinaisons » (*Annales de chimie*, 1799).

Ses travaux ultérieurs sur l'étain, sur l'antimoine, sur le fer, etc. (insérés dans le *Journal de physique* de 1800 à 1806), lui permirent de généraliser cette conclusion. D'après ses recherches sur la composition des deux oxydes d'étain, des sulfures de fer, du sulfure d'antimoine, principalement, il démontra que, dans tous ces composés, le rapport en poids entre les deux éléments est constant, et que si deux corps simples sont capables de former plusieurs composés, en se combinant entre eux en diverses proportions, comme l'étain avec l'oxygène, le fer avec le soufre, on constate que dans chaque degré de combinaison le rapport dont il s'agit demeure invariable. « Il y a plus : si Proust, au lieu de calculer ses analyses pour 100 de matière, eût songé, dans les cas des combinaisons multiples entre deux éléments, à comparer les poids de l'un d'eux qui s'unissent à un même poids de l'autre, il eût certainement été frappé de la simplicité des nouveaux rapports, et la loi des proportions multiples ne lui aurait

pas échappé. Une règle de trois eût suffi pour mettre en évidence un des principes les plus importants de la chimie » (Schultzenberger).

V. Loi de Dalton. — En 1808, Dalton, professeur de chimie à Manchester, publia un ouvrage intitulé : *Nouveau système de philosophie chimique*, dans lequel on trouve formulée pour la première fois la *loi des proportions multiples*.

Dès 1802, le chimiste anglais, dans ses recherches concernant l'action de l'air sur le bioxyde d'azote en présence de l'eau, avait remarqué que l'oxygène contenu dans 100 volumes d'air se combine soit à 36, soit à 72 volumes de bioxyde d'azote, suivant les conditions de l'expérience, et qu'il reste, au-dessus de l'eau, de l'azote pur. On voit, dans cette observation, comme le remarque Wurtz, poindre en germe la loi des proportions multiples, bien qu'elle ne soit pas encore énoncée dans le mémoire qu'il publia à la suite de ses expériences.

D'après Thompson (*History of chimistry*, tome II), Dalton a tiré les fondements de sa théorie de ses recherches sur le gaz oléfiant (hydrogène bicarboné) et sur l'hydrogène protocarboné ; il remarqua que, pour une même quantité de carbone, l'hydrogène protocarboné contient deux fois plus d'hydrogène que le gaz oléfiant.

Dans son nouveau *Système de philosophie,* Dalton annonça que les corps sont formés d'atomes, et qu'un atome d'un élément peut se combiner avec 1, 2, 3, etc. atomes d'un autre élément, mais non avec des fractions d'atomes. De même un atome d'un corps composé peut se combiner avec 1, 2, 3, etc., atomes d'un autre corps composé. Il suppose que les atomes élémentaires se combinent de préférence un à un ; et toutes les fois qu'on ne connaît qu'une seule combinaison de deux substances, il la considère comme composée d'un atome de chacune d'elles. Si, au contraire, il existe plusieurs combinaisons, il regarde la première comme composée de A + B, la seconde de A + 2B, la troisième de A + 3B etc.

En 1789, un chimiste irlandais, nommé Higgins, publia un ouvrage intitulé : *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories*, dans lequel il envisageait sous un nouveau point de vue les différents degrés de combinaison qui peuvent avoir lieu entre les mêmes corps. Il regarde les corps comme composés d'atomes. Lorsqu'un nouvel atome d'oxygène s'ajoute à un oxyde, il produit un nouveau degré d'oxydation. Mais il ne parut pas lui-même attacher une grande importance à cette hypothèse, dont il ne chercha d'ailleurs à démontrer la vérité par aucune expérience. Son ouvrage attira peu l'attention et tomba bientôt dans l'oubli. Cependant, trente ans plus tard, Higgins réclama; il voulait qu'on le considérât comme l'auteur de la loi des proportions multiples.

Higgins attribuait le même poids aux atomes qui se combinent, suivant des proportions très simples, pour former les corps composés. « Ainsi, Higgins admettait qu'une partie pondérable du soufre est combinée, dans l'acide sulfureux, avec une partie pondérable d'oxygène, et, dans l'acide sulfurique, avec deux parties pondérables d'oxygène, et que ces combinaisons peuvent être re-

présentées comme formées : la première, d'un atome de soufre avec un atome d'oxygène, la seconde, d'un atome de soufre avec deux atomes d'oxygène, les atomes de ces deux éléments possédant d'ailleurs des poids égaux. Il admettait, de même, qu'une partie pondérable d'azote était unie à deux parties pondérables d'oxygène dans le bioxyde d'azote, et à cinq parties pondérables d'oxygène dans l'acide nitrique. Il représentait, par conséquent, ces combinaisons comme formées par l'union de particules ou d'atomes, de même poids, mais unis en proportions différentes, un d'azote pour deux d'oxygène dans le bioxyde d'azote, un d'azote et cinq d'oxygène dans l'acide nitrique.

« Tout cela est parfaitement clair, mais le point de départ est erroné. Les proportions suivant lesquelles les corps se combinent, ne représentent pas des poids égaux. Ce fait était établi du temps de Higgins, et il est obligé de le reconnaître lui-même pour l'eau, dont les deux éléments s'unissent suivant des poids très inégaux ; si donc, comme il l'admettait, l'eau était formée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène, les atomes de ces deux éléments ne pouvaient être également pesants. La conception d'Higgins était donc entachée d'erreurs et de contradictions, et c'est vainement qu'on essayerait de le représenter comme l'un des auteurs de la théorie atomique moderne. Cet honneur appartient sans partage à Dalton » (Wurtz, *La théorie atomique*).

Dalton, au contraire, considérait les corps composés comme formés par des groupements d'atomes, en nombre déterminé, possédant des poids relatifs différents, mais fixes pour chacun d'eux. Pour indiquer symboliquement la constitution des corps, il représentait chaque atome par un petit cercle marqué d'un signe particulier.

Dans son *Nouveau système de philosophie*, il donne une table des poids atomiques d'un certain nombre de corps, que nous reproduisons ici :

	Poids atomiques de Dalton	Nombres exacts
Hydrogène.....	1	1
Azote..........	5	4,66
Carbone.......	5	6
Oxygène.......	7	8
Phosphore.....	9	10,3
Soufre.........	13	16
Magnésie......	20	»
Chaux.........	23	»
Soude.........	28	»
Potasse........	42	»
Strontiane.....	46	»
Baryte.........	68	»
Fer...........	38	28
Zinc...........	56	65,2
Cuivre.........	56	64,5
Plomb.........	95	104
Argent........	100	108
Platine........	100	98,5
Or............	140	197
Mercure.......	167	200

Dalton, quoique connaissant les travaux de Davy, admet encore, comme on le voit dans ce tableau, les alcalis et les terres parmi les éléments.

Pour déterminer les poids relatifs des atomes, il avait choisi l'hydrogène comme unité, parce que ce gaz est le plus léger de tous les corps.

En 1808, Wollaston confirma la loi des proportions multiples en analysant les différentes combinaisons de la potasse avec l'acide oxalique ; il montra en effet que dans ces sels, si on considère comme constante la proportion de potasse, les quantités d'acide oxalique varient comme les nombres 1, 2 et 4.

Tout en acceptant ces faits, Davy rejeta l'hypothèse des atomes ; il nomma les poids atomiques de Dalton *nombre proportionnels*. Wollaston leur donna le nom d'*équivalents*, et prit, pour leur détermination, 10 d'oxygène comme unité. Dans cette première phase de développement de la théorie atomique, les expressions *poids atomiques*, *équivalents*, *nombres proportionnels*, étaient synonymes au fond.

Tous les chimistes n'admirent pas immédiatement les faits énoncés par Dalton et Wollaston concernant les proportions multiples.

Voici les objections qu'oppose Berthollet à cette loi dans son *Introduction* à la traduction française du *Système des connaissances chimiques* de Thompson (1809) :

« Il convient de considérer d'abord si c'est une propriété générale, que les combinaisons ne varient que par un rapport multiple des éléments qui les composent, si on peut la considérer comme une loi à laquelle soient soumises toutes les combinaisons.

« J'observerai premièrement qu'on ne peut pas supposer, pour soutenir cette hypothèse, une différence réelle entre la dissolution et la combinaison ; l'une et l'autre sont un effet de la même action chimique, un résultat de l'affinité dans lequel on ne peut admettre d'autre différence que celle du degré de l'énergie. Or, la vitrification présente des variations infinies de composés où l'on ne peut admettre cette loi. La plupart des alliages métalliques peuvent se faire en toutes proportions ; la combinaison mutuelle des liquides, lorsqu'il n'en résulte pas la production d'un solide, est dans le même cas ; les liquides dissolvent aussi progressivement les solides. La grande variété des combinaisons terreuses et métalliques qui forment les minéraux ne pourrait s'expliquer par des compositions soumises à cette formule, non plus que celle des substances végétales et animales, quoiqu'on y observe souvent une régularité dans les proportions. Enfin les phénomènes naturels qui sont une suite de l'état de combinaison dont ils dépendent, ne marchent point ordinairement par sauts ; ainsi le dégagement et l'absorption du calorique suivent une progression continue pendant qu'il n'y a pas de changement d'état dans les corps. Les décompositions par le feu, les distillations ne montrent pas cette irrégularité qu'on devrait trouver dans les produits, si les combinaisons étaient assujetties à des proportions distantes entre elles. Plusieurs des faits mêmes, dont on se sert pour appuyer l'hypothèse nouvelle, n'ont point la constance que l'on admet. Aussi le sulfate acidule de potasse n'est pas composé de proportions déterminées, comme on le suppose. Je viens de vérifier, comme je l'avais avancé, que par des cristallisations successives, on y

change les proportions de l'acide, en sorte qu'il est presque réduit à l'état neutre à la quatrième cristallisation. On peut faire la même observation avec d'autres sels acidules ; on fait aussi varier indéfiniment quelques oxydes métalliques.

« Cependant, il est incontestable qu'il y a plusieurs combinaisons qui sont constantes dans leur composition, et que l'on ne peut former qu'avec une certaine proportion, ou du moins, avec un petit nombre de proportions, et il est convenable d'examiner si l'hypothèse de Dalton n'est pas la plus propre à rendre raison de ce phénomène, en se bornant à la regarder comme une cause qui souvent n'a aucune influence sensible sur les combinaisons ; mais qui quelquefois amène certaines proportions plus stables, et quelquefois les détermine d'une manière absolue, indépendamment des autres causes qui ont été indiquées. »

Berzélius lui-même, en 1810, dans son *Essai sur la recherche des rapports définis et simple suivant lesquels sont unis les éléments de la nature organique,* traitait encore d'hypothèse la loi énoncée par Dalton. « Pendant que j'étais occupé de ces expériences, dit-il, je reçus le journal de Nicholson de novembre 1808 et j'y trouvai les travaux de Wollaston sur les sels acides, recherche inspirée par l'*hypothèse* de Dalton, d'après laquelle, lorsque des corps se combinent en plusieurs proportions, ces proportions se forment toujours par la simple multiplication du poids de l'un de ces corps par 1, 2, 3, 4, etc. Les expériences de Wollaston paraissent confirmer cette *hypothèse.* Cette manière d'envisager les combinaisons est destinée, si l'hypothèse de Dalton est reconnue exacte, à jeter une si vive lumière sur l'affinité chimique, qu'elle pourra être considérée comme le plus grand pas de fait jusqu'ici pour constituer la chimie en science. J'ignore la manière dont Dalton a traité cette hypothèse en détail, et sur quelles expériences il l'a fondée, par conséquent si elle sera confirmée par les miennes dans toute son étendue, ou si elle en pourra souffrir plus ou moins de modifications. »

Berzélius tira de ses propres expériences les deux conséquences suivantes :

1° Quand deux corps, par exemple A et B, peuvent être combinés en plusieurs proportions différentes, celles-ci seront, ou

$$A + B, \quad A + 1\ ^1/_2\ (\text{ou } 2A + 3B), \quad A + 2B, \quad A + 4B.$$

Berzélius n'admettait pas, à cette époque, que la combinaison A + 3B puisse exister, ou tout au moins il ne l'avait jamais trouvé dans ses expériences. Plus tard, dans sa *Théorie des proportions multiples,* il dira : *Un atome d'un élément se combine avec un, deux, trois, etc., atomes d'un autre élément.*

2° Quand deux corps A et B ont tous les deux de l'affinité pour deux autres C et D, le C qui sature A est au D qui sature A, comme est le C au D, dont le B est saturé.

Cette deuxième proposition n'est que la loi de Wenzel et de Richter généralisée.

Si, par exemple, 100 parties de plomb au minimum prennent 15,6 parties de soufre et 7,8 d'oxygène, et si 100 parties de fer prennent 58,8 parties de

soufre, la composition de l'oxydule de fer peut être trouvée par un simple calcul ; car

15,6 : 7,8 : : 58,8 : 29,4

et 100 parties de fer prennent 29,4 parties d'oxygène.

« On peut faire de cette manière l'estimation de toutes les combinaisons binaires, de même que la composition des sels doit être trouvée par un calcul pareil, comme l'a prouvé, il y a déjà longtemps, le savant Richter. Il est évident que le résultat de la supputation sera beaucoup plus sûre que celui de l'analyse, quand il y a des données sûres pour le calcul » (*Annales de chimie*, 1810). Aussi Berzélius chercha-t-il à fixer les données fondamentales au moyen d'analyses aussi rigoureuses que possible, auxquelles il donna le nom d'*analyses normales*. Il consacra la plus grande partie de sa vie à mesurer ces données fondamentales, c'est-à-dire à déterminer les équivalents.

VI. Loi de Gay-Lussac. — C'est dans un mémoire *Sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres*, lu à la Société Philomatique le 31 décembre 1808, que Gay-Lussac annonça que les volumes des gaz qui se combinent sont entre eux dans des rapports simples, et que le volume de la combinaison formée est aussi dans un rapport simple avec la somme des volumes des gaz composants.

« Les corps possèdent à l'état solide, liquide ou gazeux, dit Gay-Lussac, des propriétés qui sont indépendantes de la force de cohésion ; mais ils en ont aussi d'autres qui paraissent modifiées par cette force, très variable dans son intensité, et qui dès lors ne suivent plus aucune loi régulière.

« La même compression appliquée à toutes les substances solides ou liquides produirait une diminution de volume différente pour chacune d'elles, tandis qu'elle serait égale pour tous les fluides élastiques. De même, la chaleur dilate tous les corps ; mais les dilatations des liquides et des solides n'ont offert jusqu'à présent aucune loi régulière, et il n'y a encore que celles des fluides élastiques qui soient égales et indépendantes de la nature de chaque gaz. L'attraction des molécules dans les solides et les liquides est donc la cause qui modifie leurs propriétés particulières, et il paraît que ce n'est que lorsqu'elle est entièrement détruite, comme dans les gaz, que les corps se trouvant placés dans des circonstances semblables, présentent des lois simples et régulières...

« Soupçonnant, d'après le rapport exact de 100 de gaz oxygène à 200 de gaz hydrogène que nous avions déterminé, M. Humbold et moi, pour les proportions de l'eau, que les autres gaz pouvaient aussi se combiner dans des rapports simples, j'ai fait les expériences suivantes.

« J'ai préparé les gaz fluoborique, muriatique et carbonique, et je les ai combinés successivement avec le gaz ammoniacal, 100 parties de gaz muriatique saturent précisément 100 parties de ce dernier gaz, et le sel qui en résulte est parfaitement neutre, soit que l'on mette l'un ou l'autre des deux gaz en excès. Le gaz fluoborique s'unit au contraire, en deux proportions avec le gaz ammoniacal. Lorsqu'on met le gaz alcalin le premier dans le tube gradué et qu'on y fait

passer ensuite l'autre gaz, on trouve qu'il se condense un volume égal de l'un et de l'autre, et que le sel formé est neutre. Mais si l'on commence par mettre le gaz ammoniacal dans le tube, et qu'on y fassse arriver ensuite bulle à bulle le gaz fluoborique, le premier se trouvera alors en excès par rapport au second, et il en résultera un sel avec excès de base, composé de 100 de gaz fluoborique et 200 de gaz ammoniacal. Si l'on met le gaz carbonique avec le gaz ammoniacal, en le faisant passer dans le tube, tantôt le premier, tantôt le second, il se forme toujours un sous-carbonate composé de 100 parties de gaz carbonique et de 200 de gaz ammoniacal.

« Cependant on peut prouver que le carbonate d'ammoniaque neutre serait composé de volumes égaux de chacun de ses composants. M. Berthollet qui a analysé ce sel obtenu en faisant passer du gaz carbonique dans le sous-carbonate, a trouvé qu'il était composé en poids de 73,34 de gaz carbonique et de 26,66 de gaz ammoniacal. Or, si l'on suppose qu'il soit composé d'un volume égal de chacun de ses composants, on trouve d'après leur pesanteur spécifique connue, qu'il contient en poids :

71,81	d'acide carbonique
28,19	d'ammoniaque.
100,00	

proportion qui diffère peu de la précédente.

« Si le carbonate d'ammoniaque neutre pouvait se former par le mélange du gaz carbonique et du gaz ammoniacal, il s'absorberait donc autant d'un gaz que de l'autre ; et puisqu'on ne peut l'obtenir qu'au moyen de l'eau, il faut en conclure que c'est l'affinité de ce liquide qui concourt avec celle de l'ammoniaque pour vaincre l'élasticité de l'acide carbonique, et que le carbonate d'ammoniaque neutre ne peut exister qu'au moyen de l'eau.

« Ainsi on doit conclure que les gaz muriatique, fluoborique et carbonique prennent exactement un volume de gaz ammoniacal semblable au leur pour former des sels neutres, et que les deux derniers en prennent le double pour former des sous-sels » (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. II).

La loi de Gay-Lüssac ne souffre aucune exception ; les exemples suivants en démontre l'exactitude :

2 vol. d'azote et 1 vol. d'oxygène	= 2 vol. de protoxyde d'azote.
2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène	= 2 vol. de bioxyde d'azote.
2 vol. d'azote et 4 vol. d'oxygène	= 4 vol. d'acide hypoazotique.
2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène	= 2 vol. de vapeur d'eau.
3 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'azote	= 2 vol. d'ammoniaque.
1 vol. d'hydrogène et 1 vol de chlore	= 2 vol. d'acide chlorhydrique.
2 vol. de chlore et 1 vol. d'oxygène	= 2 vol. d'acide hypochloreux.

etc.

Comme on le voit :

1° Les volumes de deux gaz qui se combinent sont entre eux dans des rapports simples ;

2° Le volume du composé formé, mesuré à l'état gazeux, est dans un rapport simple avec la somme des volumes des composants ;

3° Les gaz, en se combinant, ne produisent jamais un composé dont le volume soit plus considérable que la somme de leurs volumes.

« Gay-Lussac, dit Wurtz, apportait aux idées de Dalton un secours inattendu. Ces relations fixes que l'on constate entre le poids des éléments qui entrent en combinaison, les relations simples qui existent entre les poids des mêmes éléments dans les combinaisons multiples de ces éléments, on les retrouve, si l'on considère les volumes suivant lesquels les gaz se combinent. En rapprochant ces deux ordres de faits, et en poursuivant l'interprétation que Dalton avait donnée aux premiers, ne pouvait-on pas conclure que les poids relatifs des volumes gazeux qui se combinent, représentent précisément les poids relatifs des atomes, en d'autres termes, qu'il existe une relation simple entre les poids spécifiques des gaz simples et leurs poids atomiques. Gay-Lussac avait aperçu cette relation simple, Berzélius l'a précisée quelques années plus tard : Dalton l'a répudiée, méconnaissant et repoussant le solide appui que notre grand chimiste apportait à ses idées. »

Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. — Avogadro, chimiste italien, en s'appuyant sur la loi de Guay-Lussac, émit, en 1811 (*Journal de physique*, t. XXXIII), l'hypothèse suivante :

Des volumes égaux de gaz, pris à la même température et à la même pression, contiennent le même nombre de molécules.

Les propriétés physiques des gaz semblent, en effet, prouver qu'ils sont tous constitués de la même manière.

Ils ont sensiblement le même coefficient de dilatation, et ils se compriment tous également dans les mêmes circonstances ; leur force élastique est donc sensiblement la même pour tous. Or, comme on admet généralement que la force élastique des gaz résulte du choc de leurs molécules contre les parois des vases qui les renferment, l'explication la plus simple de leur égalité de force élastique, dans les mêmes conditions, est d'admettre, qu'à volumes égaux, la pression et la température étant les mêmes, tous les gaz renferment le même nombre de molécules.

« M. Gay-Lussac, dit Avogadro, a fait voir dans un mémoire intéressant que les combinaisons des gaz entre eux se font toujours selon des rapports très simples en volume, et que lorsque le résultat de la combinaison est gazeux, son volume est aussi en rapport très simple avec celui de ses composants ; mais les rapports des quantités de substances dans les combinaisons ne paraissent pouvoir dépendre que du nombre relatif des molécules qui se combinent et de celui des molécules composées qui en résultent. Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très simples entre les volumes des substances gazeuses, et le nombre des molécules simples ou composées qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques, est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes.

« En effet, si on supposait que le nombre des molécules contenues dans un volume donné fût différent pour les différents gaz, il ne serait guère possible de concevoir que la loi qui présiderait à la distance des molécules, pût donner, en tout cas, des rapports aussi simples que les faits que nous venons de citer, nous obligent à admettre entre le volume et le nombre des molécules. Au contraire, on conçoit très bien que les molécules dans les gaz étant à une distance telle, que leur attraction différente pour le calorique puisse se borner à en condenser une quantité plus ou moins grande autour d'elles, sans que l'atmosphère formée par ce fluide ait plus d'étendue pour les unes que pour les autres, et, par conséquent, sans que la distance entre les molécules varie, ou, en d'autres termes, sans que le nombre de molécules contenu dans un volume donné soit lui-même différent. M. Dalton, à la vérité, a proposé une hypothèse directement contraire à cet égard, savoir que la quantité de calorique doit toujours être la même pour les molécules d'un corps quelconque à l'état de gaz, et que l'attraction plus ou moins grande pour le calorique, ne fasse que condenser plus ou moins cette quantité de calorique autour des molécules, et varier par là la distance entre les molécules mêmes ; mais dans l'obscurité où nous sommes sur la manière dont cette attraction des molécules sur le calorique s'exerce, rien ne nous peut déterminer *à priori*, pour l'une de ces hypothèses plutôt que pour l'autre, et on serait plutôt porté à adopter une hypothèse mixte, qui ferait varier la distance des molécules et la quantité de calorique selon des lois inconnues, si celle que nous venons de proposer n'était pas appuyée sur cette simplicité de rapport entre les volumes dans les combinaisons des gaz qui paraît ne pouvoir être autrement expliquée.

« En partant de cette hypothèse, on voit qu'on a le moyen de déterminer très aisément les masses relatives des molécules des corps qu'on peut avoir à l'état gazeux, et le nombre relatif de ces molécules dans les combinaisons ; car les rapports des masses des molécules sont alors les mêmes que ceux des densités des différents gaz, à pression et température égales, et le nombre relatif des molécules dans une combinaison est donné immédiatement par le rapport des volumes des gaz qui la forment. Par exemple, les nombres 1,10359 et 0,07321 exprimant les densités des deux gaz oxygène et hydrogène, lorsqu'on prend celle de l'air atmosphérique pour unité, et le rapport entre les deux nombres représentant par conséquent celui qui a lieu entre les masses de 2 volumes égaux de ces deux gaz, ce même rapport exprimera dans l'hypothèse proposée le rapport des masses de leurs molécules. Ainsi la masse de la molécule de l'oxygène sera environ 15 fois celle de la molécule d'hydrogène, ou plus exactement elle sera à celle-ci comme 15,074 à 1. De même la masse de la molécule de l'azote sera à celle de l'hydrogène comme 0,96913 à 0,07321, c'est-à-dire comme 13, ou plus exactement 13,238 à 1. D'un autre côté, comme on sait que le rapport des volumes de l'hydrogène à l'oxygène dans la formation de l'eau est de 2 à 1, il s'ensuit que l'eau résulte de l'union de chaque molécule d'oxygène avec deux molécules d'hydrogène. De même, d'après les proportions en volume, établies par M. Gay-Lussac dans les éléments de l'ammoniaque, des gaz oxyde d'azote et nitreux, et de l'acide nitrique, l'ammoniaque résultera de

l'union d'un molécule d'azote avec 3 d'hydrogène ; le gaz oxyde d'azote, d'un molécule d'oxygène avec 2 d'azote ; le gaz nitreux, d'un molécule d'azote avec une d'oxygène ; et l'acide nitrique, d'une d'azote avec 2 d'oxygène.

« Une réflexion paraît d'abord s'opposer à l'admission de notre hypothèse à l'égard des corps composés. Il semble qu'une molécule composée de deux ou plusieurs molécules élémentaires, devrait avoir sa masse égale à la somme des masses de ces molécules, et qu'en particulier, si dans une combinaison une molécule d'un corps s'adjoint deux ou plusieurs molécules d'un autre corps, le nombre des molécules composées devrait rester le même que celui des molécules du premier corps. D'après cela, dans notre hypothèse, lorsqu'un gaz se combine avec deux ou plusieurs fois son volume d'un autre gaz, le composé qui en résulte, s'il est gazeux, ne pourrait avoir qu'un volume égal au premier de ces gaz. Or cela n'a pas lieu en général dans le fait. Par exemple, le volume de l'eau supposée gazeuse est, comme M. Gay-Lussac l'a fait voir, double de celui du gaz oxygène qui y entre, ou, ce qui revient au même, égal à celui de l'hydrogène, au lieu d'être égal à celui de l'oxygène ; mais il se présente assez naturellement un moyen d'expliquer les faits de ce genre conformément à notre hypothèse : c'est de supposer que les molécules constituantes d'un gaz simple quelconque, c'est-à-dire celles qui s'y tiennent à une distance telle à ne pouvoir exercer leur action mutuelle, ne sont pas formées d'une seule molécule élémentaire, mais résultent d'un certain nombre de ces molécules réunies en une seule par attraction, et que lorsque des molécules d'une autre substance doivent se joindre à celles-là pour former des molécules composées, la molécule intégrante qui devrait en résulter se partage en deux ou plusieurs parties ou molécules intégrantes composées de la moitié, du quart, etc., du nombre de molécules élémentaires dont était formée la molécule constituante de la première substance, combinée avec la moitié, le quart, etc., du nombre des molécules constituantes de l'autre substance, qui devrait se combiner avec la molécule totale, ou, ce qui revient au même, avec un nombre égal à celui-ci de demi-molécules, de quarts de molécules, etc., de cette seconde substance ; en sorte que le nombre des molécules intégrantes du composé deviennent double, quadruple, etc., de ce qu'il devrait être sans ce partage, et tel qu'il le faut pour satisfaire au volume du gaz qui en résulte.

« En parcourant les différents composés gazeux plus connus, je ne trouve que des exemples de redoublement de volume relativement au volume de celui des composants, qui s'adjoint un ou plusieurs fois son volume de l'autre : on l'a déjà vu pour l'eau. De même le volume de gaz ammoniac est, comme on sait, double de celui de l'azote qui y entre. M. Gay-Lussac a fait voir aussi que le volume du gaz oxyde d'azote est égal à celui de l'azote qui en fait partie, et par conséquent double de celui de l'oxygène. Enfin, le gaz nitreux qui contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène a un volume égal à la somme des deux gaz composants, c'est-à-dire au double du volume de chacun d'eux.

« Ainsi, dans tous les cas, il doit y avoir partage des molécules en deux ; mais il est possible que dans d'autres cas, le partage se fasse en quatre, en huit, etc. La possibilité de ce partage des molécules composées aurait pu être conjec-

turée, même *à priori* ; car sans cela les molécules intégrantes des corps composés de plusieurs substances avec des nombres relatifs de molécules un peu considérables, deviendraient une masse excessive en comparaison des molécules des corps simples ; on pouvait donc penser que la nature avait quelque moyen de les faire rentrer dans l'ordre de ces dernières, et les faits nous ont indiqué l'existence de ce moyen. D'ailleurs une autre considération paraît nous obliger d'admettre, dans quelques cas, le partage dont il s'agit ; car, comment pourrait-on concevoir sans cela une véritable combinaison entre deux corps gazeux qui se réuniraient à volumes égaux, sans qu'il y eût condensation, ainsi que cela a lieu dans la formation du gaz nitreux ? Les molécules restant à la même distance à laquelle l'attraction mutuelle des molécules de chacun des deux gaz ne pouvait s'exercer, on ne pourrait supposer qu'une nouvelle attraction eût eu lieu entre les molécules de l'un et celles de l'autre ; mais dans l'hypothèse du partage, on voit que la combinaison réduit réellement deux molécules différentes à une seule et qu'il y aurait contraction de tout le volume de l'un des gaz, si chaque molécule composée ne se divisait pas en deux molécules de même nature. M. Gay-Lussac a bien vu que d'après les faits la diminution de volume dans la combinaison des gaz ne peut représenter le rapprochement de leurs molécules élémentaires. Le partage des molécules dans les combinaisons nous explique comment ces deux choses peuvent être rendues indépendantes l'une de l'autre.

« M. Dalton, d'après les suppositions arbitraires, et qui lui ont paru les plus naturelles sur le nombre relatif des molécules dans les combinaisons, a tâché d'établir des rapports entre les masses des molécules des corps simples. Notre hypothèse nous met en état, en la supposant fondée, de confirmer ou de rectifier ses résultats par des données précises, et surtout d'assigner la grosseur des molécules composées d'après les volumes des composés gazeux dépendant en partie du partage des molécules dont ce physicien n'a eu aucune idée.

« Ainsi Dalton a supposé que l'eau se formait par l'union de l'hydrogène et de l'oxygène, molécule à molécule. Il en résulterait, d'après le rapport en poids de ces deux composants, que la masse de la molécule d'oxygène serait à celle de l'hydrogène environ comme $^{1}/_{2}$ à 1, ou, d'après les évaluations de Dalton, comme 6 à 1.

« D'après notre hypothèse le rapport est double, savoir de 15 à 1, comme on a vu. Quant à la molécule de l'eau, elle devrait avoir sa masse exprimée par $15 + 2 = 17$ environ, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, s'il n'y avait pas partage de la molécule en deux ; mais à cause de ce partage elle se réduit à la moitié 8 $^{1}/_{2}$, ou plus exactement 8,517, comme on le trouverait aussi immédiatement en divisant la densité de la vapeur aqueuse 0,625, selon Gay-Lussac, par la densité de l'hydrogène 0,0732. Cette masse ne diffère de 7, que Dalton lui assigne, que par la différence dans l'évaluation de la composition de l'eau ; en sorte qu'à cet égard le résultat de Dalton se trouvait à peu près juste par la combinaison de deux erreurs qui se compensent, celle sur la masse de la molécule de l'oxygène, et celle de n'avoir pas égard au partage.

« Dalton suppose que dans le gaz nitreux la combinaison de l'azote et de

l'oxygène se fait de molécule à molécule : nous avons vu que cela est effectivement ainsi d'après notre hypothèse. Ainsi Dalton aurait trouvé la même masse de molécules que pour nous l'azote, en prenant toujours pour unité celle de l'hydrogène, s'il n'était pas parti d'une évaluation différente de celle de l'oxygène, et s'il avait suivi précisément la même évaluation des quantités des éléments du gaz nitreux en poids ; mais en supposant la molécule de l'oxygène moindre de la moitié de la nôtre, il a dû faire aussi celle de l'azote égale à moins de la moitié de celle que nous lui avons assignée, savoir, 5 au lieu de 13. Quant à la molécule du gaz nitreux même, le défaut de la considération du partage rapproche encore le résultat de Dalton du nôtre ; il l'a fait de $6 + 5 = 11$, tandis que selon nous elle est $\frac{15 + 13}{2} = 14$ environ, ou plus exactement $\frac{15,074 + 13,238}{2} = 14,156$, comme on le trouverait aussi en divisant 1,03636, densité du gaz nitreux, selon Gay-Lussac, par 0,07321. Dalton a encore établi de la même manière que les faits nous l'ont donné le nombre relatif des molécules dans la composition de l'oxyde d'azote et de l'acide nitrique, et la même circonstance a rectifié le résultat de la grosseur de la molécule par rapport au premier ; il la fait de $6 + 2,5 = 16$, tandis que selon nous elle doit être $\frac{15,074 + 2 + 13,238}{2} = 20,775$, nombre qu'on obtient de même en divisant 1,52092, densité du gaz oxyde d'azote, selon Gay-Lussac, par celle du gaz hydrogène.

« Quant à l'ammoniaque, la supposition de Dalton sur le nombre relatif des molécules dans sa composition serait entièrement fautive selon notre hypothèse ; il y suppose l'azote et l'hydrogène unis molécule à molécule, tandis que nous avons vu qu'une molécule d'azote s'y adjoint trois molécules d'hydrogène. Selon lui, la molécule de l'ammoniaque serait $5 + 1 = 6$; selon nous, elle doit être $\frac{13 + 3}{2} = 8$, ou, plus exactement, 8,119, comme cela peut se déduire aussi immédiatement de la densité du gaz ammoniac. Le partage de la molécule que Dalton n'a pas fait entrer dans son calcul corrige encore ici en partie l'erreur qui résulterait de ses autres suppositions.

« Toutes les combinaisons que nous venons de parcourir résultent de l'union d'une molécule de l'un des composants avec une ou plusieurs molécules de l'autre. L'acide nitreux nous présente une autre combinaison de deux de ces mêmes substances dont nous avons parlé, dans laquelle les deux termes du rapport entre le nombre des molécules sont tous deux différents de l'unité.

« En effet, il résulte des expériences de Gay-Lussac à cet égard, que cet acide est formé d'une partie en volume d'oxygène et trois de gaz nitreux, ou, ce qui revient au même, de trois parties d'azote et cinq d'oxygène ; d'où il suivrait, d'après notre hypothèse, que sa molécule, abstraction faite de tout partage qu'il puisse y avoir, serait composée de 3 molécules d'azote et 5 d'oxygène ; mais on peut ramener cette manière de composition à la forme plus simple des précédentes, en la considérant comme le résultat de l'union d'une molécule d'oxygène

avec trois de gaz nitreux, c'est-à-dire avec trois molécules composées chacune d'une demi-molécule d'oxygène et d'une demi-molécule d'azote, ce qui renferme le partage de quelques-unes des molécules de l'oxygène qui entre dans celle de l'acide nitreux. En ne supposant point d'autre partage, la masse de cette dernière molécule serait 57,542, celle de l'hydrogène étant prise pour unité, et la densité du gaz acide nitreux serait 4.21267, la densité de l'air étant prise pour unité ; mais il est probable qu'il se fera au moins un autre partage en deux, et par conséquent une réduction de la densité à moitié ; il faut attendre que l'on ait déterminé cette densité par l'expérience ».

Ainsi Avogadro, en s'appuyant sur la loi de Gay-Lussac, admet qu'il existe un rapport simple entre les volumes des gaz et le nombre des molécules simples ou composées qu'ils renferment. D'après lui, tous les gaz contiennent, à volume égal, sous la même pression et à température égale, le même nombre de molécules intégrantes. Ces molécules se trouvent également écartées les unes des autres dans tous les gaz, et placées à des distances tellement grandes par rapport à leurs dimensions, que leur attraction devient nulle.

Par conséquent, si son hypothèse est vraie, puisque des volumes égaux des gaz renferment le même nombre de molécules, les poids relatifs de volumes égaux de différents gaz doivent représenter les poids relatifs des molécules. Les poids des molécules de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, par exemple, seront exprimés par les rapports des densités, c'est-à-dire par 1, 15, 13 (les nombres exacts sont 1, 16, 14). Mais il se présente alors une difficulté, lorsqu'il s'agit des poids moléculaires des gaz composés, difficulté qui résulte des contractions qu'éprouvent les volumes des gaz par le fait de la combinaison. « Si l'eau se formait par l'union de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène contractés en un seul volume, il est clair que le poids de cet unique volume, comparé à celui d'un volume d'hydrogène serait 17 ($15+2$) (1) ; si un volume d'ammoniaque était formé par la contraction de 3 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'azote, le poids de ce volume d'ammoniaque devrait être de 16. Or, l'expérience donne pour la densité de la vapeur d'eau et la densité du gaz ammoniac des chiffres deux fois moins forts, savoir : 8, 5 et 8, résultat qui est en rapport avec ce fait que 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène se condensent en 2 volumes de vapeur d'eau, et, d'autre part, que 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'azote se condensent en 2 volumes d'ammoniaque. Comme 1 volume de vapeur d'eau ne renferme que 1 volume d'hydrogène et $^1/_2$ volume d'oxygène, une molécule d'eau ne peut être formée que de 1 molécule d'hydrogène et de $^1/_2$ molécule d'oxygène, et par la même raison une molécule d'ammoniaque ne peut être formée que de 1 mol. $^1/_2$ d'hydrogène et de $^1/_2$ molécule d'azote, une molécule de gaz chlorhydrique de $^1/_2$ molécule d'hydrogène et $^1/_2$ molécule de chlore. Il en résulte que la matière répandue dans l'unité de volume des gaz simples ne représente pas les dernières particules qui existent dans certaines combinaisons de ces gaz, car la matière qui existe dans l'unité de volume d'oxygène, d'azote, d'hydrogène, de chlore, doit se diviser en deux, pour former

(1) Ces nombres sont ceux d'Avogadro.

la quantité d'eau, d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique qui existe dans l'unité de volume de ces composés. Telle est la difficulté qui se présente : il est facile de la résoudre, d'après Avogadro, en supposant que les *molécules intégrantes*, qui existent en égal nombre dans les gaz ou les vapeurs des corps simples, sont composées elles-mêmes d'un certain nombre de *molécules élémentaires*, de la même espèce, tout comme les *molécules intégrantes* des gaz et des vapeurs composés sont formées d'un certain nombre de *molécules élémentaires* d'espèce différente.

« Cette notion est fondamentale, et elle était nouvelle alors. Tandis que Dalton n'avait distingué qu'une seule espèce de dernières particules, les atomes, Avogadro admet l'existence de deux espèces de dernières particules, distinction importante que le progrès de la science a consacrée. Les molécules élémentaires d'Avogadro sont les *atomes*, les molécules intégrantes, qui sont répandues en égal nombre dans les corps gazeux, que la chaleur met en mouvement, que l'affinité sollicite, sont ce que nous appelons aujourd'hui les molécules » (Wurtz : *La Théorie atomique*).

Ampère, en 1814, sans connaître le mémoire d'Avogadro, a émis des idées analogues à celles du chimiste italien, dans une lettre adressée à Berthollet, et relative à la forme cristalline des corps.

(*Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées*. Annales de Chimie, 1814).

« Des conséquences déduites de la théorie de l'attraction universelle, considérée comme la cause de la cohésion, et la facilité avec laquelle la lumière traverse les corps transparents, ont conduit les physiciens à penser que les dernières molécules des corps étaient tenues par les forces attractives et répulsives qui leurs sont propres, à des distances comme infiniment grandes relativement aux dimensions de ces molécules.

« Dès lors leurs formes, qu'aucune observation directe ne peut d'ailleurs nous faire connaître, n'ont plus aucune influence sur les phénomènes que présentent les corps qui en sont composés, et il faut chercher l'application de ces phénomènes dans la manière dont ces molécules se placent les unes à l'égard des autres pour former ce que je nomme une *particule*. D'après cette notion, on doit considérer une particule comme l'assemblage d'un nombre déterminé de molécules dans une situation déterminée, renfermant entre elles un espace incomparablement plus grand que le volume des molécules...

« Dans le cas où les corps passent à l'état de gaz, leurs particules seules sont séparées et écartées les unes des autres par la force expansive du calorique à des distances beaucoup plus grandes que celles où les forces d'affinité et de cohésion ont une action appréciable, en sorte que ces distances ne dépendent que de la température et de la pression que supporte le gaz, et qu'à des pressions et à des températures égales, les particules de tous les gaz, soit simples, soit composés, sont placées à la même distance les unes des autres. Le nombre des particules est, dans cette supposition proportionnel au volume des gaz. Quelles que soient les raisons théoriques qui me semblent l'appuyer, on peut ne la considérer que comme une hypothèse; mais en comparant les conséquences qui en

sont une suite nécessaire avec les phénomènes ou les propriétés que nous observons; si elle l'accorde avec tous les résultats connus de l'expérience; si l'on en déduit des conséquences qui se trouvent confirmées par des expériences ultérieures, elle pourra acquérir un degré de probabilité qui approchera de ce qu'on nomme en physique *la certitude*.

« En la supposant admise, il suffira de connaître les volumes à l'état de gaz d'un corps composé et de ses composants, pour savoir combien une particule du corps composé contient de particules ou de portions de particule des deux composants. Le gaz nitreux contenant, par exemple, la moitié de son volume en oxygène et la moitié en azote, il s'ensuit qu'une particule de gaz nitreux est formée par la réunion de la moitié d'une particule d'oxygène et de la moitié d'une particule d'azote; le gaz formé par la combinaison du chlore et de l'oxyde de carbone contenant des volumes de ces deux gaz qui sont égaux au sien, une de ses particule est formée par la réunion d'une particule de chlore et d'une particule d'oxyde de carbone; l'eau en vapeur contenant, d'après les belles expériences de M. Gay-Lussac, un volume égal d'hydrogène et la moitié de son volume en oxygène, une de ses particules sera composée d'une particule entière d'hydrogène et de la moitié d'une particule d'oxygène; pour la même raison, une particule de gaz oxyde d'azote contiendra une particule entière d'azote, et la moitié d'une particule d'oxygène; enfin un volume de gaz ammoniacal étant composé d'un demi-volume d'azote et d'un volume et demi d'hydrogène, une particule de ce gaz contiendra la moitié d'une particule d'azote, et d'une particule et demie d'hydrogène.

« Si nous admettons comme la supposition la plus simple, supposition qui me paraît d'ailleurs suffisamment justifiée par l'accord des conséquences que j'en ai déduites avec les phénomènes, que les particules de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène sont composées de quatre molécules, nous en concluerons que celles du gaz nitreux sont aussi composées de quatre molécules, deux d'oxygène et deux d'azote; celles du gaz oxyde d'azote, de six molécules, quatre d'azote et deux d'oxygène; celles de la vapeur d'eau, de six molécules, quatre d'hydrogène et deux d'oxygène; et celles du gaz ammoniacal, de huit molécules, six d'hydrogène et deux d'azote ».

La conséquence de l'hypothèse ingénieuse d'Avogadro et d'Ampère est forcément celle-ci : c'est que le poids des atomes est proportionnel à la densité du gaz rapportée à celle de l'hydrogène prise pour unité.

Ainsi 1 litre d'oxygène pesant 16 fois plus que 1 litre d'hydrogène, mais contenant cependant le même nombre d'atomes, il s'ensuit que 1 atome d'oxygène pèse 16 fois plus que 1 atome d'hydrogène. Si donc on prend pour unité le poids de 1 atome d'hydrogène, le poids de l'atome d'oxygène sera égal à 16.

Le poids de l'atome d'un gaz simple quelconque, rapporté au poids de l'atome d'hydrogène, sera par conséquent égal à la densité de ce gaz prise par rapport à l'hydrogène.

Pour obtenir le poids atomique d'un corps volatil, il suffit de connaître sa densité gazeuse par rapport à l'hydrogène. Les densités étant prises généralement par rapport à l'air, on les transformera facilement en densités par rapport à l'hydrogène, en divisant ces densités par la densité de l'hydrogène.

DV étant la densité gazeuse du corps, 0,0693 la densité de l'hydrogène par rapport à l'air, et 1 la densité de l'hydrogène prise pour unité, on a :

$$\frac{DV}{0.0693} = \frac{x}{1} \qquad \text{d'où } x = \frac{DV}{0.0693} \cdot$$

Lorsque le corps n'est pas assez volatil pour qu'on puisse déterminer sa densité de vapeur, il faut avoir recours à des considérations chimiques, telles que les phénomènes de substitution, d'isomorphisme, et principalement à la loi des chaleurs spécifiques.

Les poids atomiques se confondent le plus souvent avec les équivalents; quelquefois, cependant, ils sont des multiples ou des sous-multiples de ceux-ci.

VII. Loi des chaleurs spécifiques ou loi de Dulong et Petit. — Cette loi se trouve énoncée dans un mémoire inséré dans les *Annales de chimie* de 1819, et intitulé: *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur.*

« Les considérations fondées sur l'ensemble des lois relatives aux proportions des composés chimiques permettent maintenant de se former, sur la constitution des corps, des idées qui, quoique arbitrairement établies dans plusieurs points, ne sauraient cependant être regardées comme des spéculations vagues et absolument stériles. Persuadés, d'ailleurs, que certaines propriétés de la matière se présenteraient sous des formes plus simples et se laisseraient exprimer par des lois plus régulières et moins compliquées si l'on pouvait les rapporter aux éléments dont elles dépendent immédiatement, nous avons essayé d'introduire dans l'étude de quelques-unes de ces propriétés qui paraissent plus intimement liées à l'action individuelle des molécules matérielles, les résultats les plus certains de la théorie atomistique. Le succès que nous avons déjà obtenu nous fait espérer non seulement que ce genre de considérations pourra contribuer puissamment aux progrès ultérieurs de la physique, mais que la théorie corpusculaire, à son tour, en recevra un nouveau degré de probabilité, et qu'elle y trouvera des moyens plus sûrs de discerner la vérité entre des hypothèses également vraisemblables.

« Parmi les propriétés de la matière auxquelles les considérations que nous venons d'indiquer sont applicables, nous choisirons d'abord, comme ayant plus spécialement fixé notre attention, celles qui dépendent de l'action de la chaleur. En dirigeant nos observations d'une manière convenable, nous avons été conduits à découvrir des rapports simples entre des phénomènes dont on n'avait pas encore aperçu la liaison ; mais les points de vue nombreux sous lesquels ces phénomènes peuvent être envisagés, donnant aux recherches que nous avons entreprises une étendue qui ne permet pas d'en embrasser en même temps toutes les parties, nous avons pensé qu'il serait utile de faire connaître dès à présent les résultats auxquels nous sommes déjà parvenus.

« Ces premiers résultats sont relatifs aux chaleurs spécifiques. La détermination de cet élément important a été, comme l'on sait, l'objet des travaux de beaucoup de physiciens qui se sont, en général, efforcés d'étendre à un grand nombre de corps les méthodes qu'ils avaient ou imaginées ou perfectionnées.

Plusieurs d'entre eux ont, en outre, essayé de confirmer, par leurs propres expériences, quelques conséquences déduites des idées qu'ils s'étaient formées sur la nature de la chaleur et sur son mode d'existence dans les corps. Ainsi, Irvine et Crawford, admettant que la quantité de chaleur contenue dans les corps est proportionnelle à leur capacité, en ont conclu que toutes les fois que la chaleur spécifique d'un composé se trouve plus grande ou moindre que la somme de ses éléments, il doit se produire, au moment de la combinaison, une absorption ou un dégagement de chaleur. Mais ce principe, qu'Irvine avait déjà appliqué aux circonstances qui accompagnent les changements d'état d'agrégation, et dont Crawford avait fait la base de sa théorie de la chaleur animale, se trouve en opposition avec un trop grand nombre de faits pour pouvoir être adopté. Il en est de même d'une hypothèse très ingénieuse de M. Dalton. Suivant les idées de ce célèbre physicien, les quantités de chaleur unies aux particules élémentaires des fluides élastiques seraient les mêmes pour chacun d'eux. On pourrait donc, en partant de la connaissance du nombre des particules contenues dans un même poids ou dans un même volume de différents gaz, calculer les chaleurs spécifiques de ces corps. C'est ce que M. Dalton a fait. Mais les nombres qu'il a obtenus, et ceux même qu'on déduirait de plusieurs autres hypothèses mieux fondées sur la constitution des gaz, s'éloignent tant des résultats de l'expérience, qu'il est impossible de ne pas rejeter le principe sur lequel reposent ces déterminations, que M. Dalton n'a, d'ailleurs, présentées que d'une manière purement théorique. Les tentatives faites jusqu'à ce jour, pour reconnaître quelque loi dans les chaleurs spécifiques des corps, ont donc été totalement infructueuses. On n'en sera point étonné si on fait attention à l'extrême inexactitude de la plupart des mesures ; car si l'on en excepte celles qui sont dues à MM. Laplace et Lavoisier, mais qui, malheureusement, sont bien peu nombreuses, et celles qui ont été prises par MM. Laroche et Bérard, mais seulement pour des fluides élastiques, on est forcé de convenir que la plupart des autres sont extrêmement erronées, comme nos propres expériences nous l'ont appris, et comme on pouvait déjà le conclure de la grande discordance des résultats obtenus, pour les mêmes corps, par divers physiciens. Il n'est pas rare, par exemple, de rencontrer, dans les tables les plus accrédités, des nombres triples ou quadruples de ce qu'ils devraient être. »

Dulong et Petit ont mesuré, par la méthode du refroidissement, la chaleur spécifique de 13 corps simples; ils ont donné les résultats de leurs expériences dans le tableau suivant :

Chaleurs spécifiques, celle de l'eau étant prise pour unité		Poids relatifs des atomes le poids de l'atome d'oxygène étant supposé = 1.	Produit du poids de chaque atome par la capacité correspondante
Bismuth..	0,0288	13,30	0,3830
Plomb....	0,0293	12,95	0,3794
Or.......	0,0298	12,43	0,3704
Platine...	0,0314	11,16	0,3740
Etain.....	0,0514	7,35	0,3779
Argent...	0,0557	6,75	0,3759
Zinc......	0,0927	4,03	0,3675
Tellure...	0,0918	4,03	0,3755
Cuivre ...	0,0949	3,957	0,3819
Nickel....	0,1035	3,69	0,3731
Fer......	0,1100	3,392	0,3685
Cobalt....	0,1498	2,46	0,3780
Soufre....	0,1880	2,011	

« Pour mettre en évidence la loi que nous nous proposons de faire connaître, disent Dulong et Petit, nous avons joint dans le tableau précédent, aux chaleurs spécifiques des différents corps simples, les poids relatifs de leurs atomes. Ces poids se déduisent, comme on le sait, des rapports que l'on observe entre les quantités pondérales des substances élémentaires qui s'unissent entre elles. Le soin que l'on a mis depuis quelques années dans la détermination des proportions de la plupart des composés chimiques ne peut laisser que des incertitudes bien légères sur les données dont nous avons fait usage. Toutefois, comme il n'existe aucun moyen rigoureux de découvrir le nombre réel d'atomes de chaque espèce qui entrent dans une combinaison, on conçoit qu'il doit toujours y avoir quelque chose d'arbitraire dans la fixation du poids spécifique des molécules élémentaires; mais l'indétermination qui en résulte ne porte plus que sur deux ou trois nombres qui ont entre eux les rapports les plus simples. Les raisons qui nous ont dirigés dans notre choix seront suffisamment expliquées par ce qui va suivre.

« On peut maintenant, au moyen des données contenues dans le tableau précédent, calculer facilement les rapports qui existent entre les capacités des atomes de diverse nature. Remarquons, à cet effet que, pour passer des chaleurs spécifiques fournies par l'observation aux chaleurs spécifiques des particules elles-mêmes, il suffit de diviser les premières par les nombres de particules renfermées dans un même poids des substances que l'on compare. Or, il est clair que ces nombres de particules sont, pour des poids égaux de matière, réciproquement proportionnels aux densités des atomes. On arrivera donc au résultat cherché en multipliant chacune des capacités déduites de l'expérience

par le poids de l'atome correspondant. Ce sont ces divers produits que l'on a mis dans la dernière colonne du tableau.

« La seule inspection de ces nombres donne lieu à un rapprochement trop remarquable par sa simplicité pour n'y pas reconnaître immédiatement l'existence d'une loi physique susceptible d'être généralisée et étendue à toutes les substances élémentaires. En effet, les produits dont il s'agit, et qui expriment les capacités des atomes de différente nature, approchent tellement d'être égaux entre eux qu'il est impossible que les différences très légères qu'on y remarque ne tiennent pas aux erreurs inévitables, soit dans la mesure des capacités, soit dans les analyses chimiques, surtout si l'on fait attention que, dans certains cas, les erreurs provenant de ces deux sources peuvent être dans le même sens, et par conséquent se trouver multipliées dans le résultat. Le nombre et la diversité des substances sur lesquelles nous avons opéré ne nous permettant pas de considérer comme simplement fortuite la relation que nous venons d'indiquer, on est autorisé à en conclure la loi suivante :

« *Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur.* »

Regnault, en 1840, reprit l'étude des chaleurs spécifiques, et décrivit avec beaucoup de soin ses expériences dans un mémoire intitulé : *Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés* (*Annales de chimie*, 1840).

« On voit, dit-il, que les nombres contenus dans la troisième colonne (du tableau de Dulong et Petit) diffèrent assez peu les uns des autres, pour que l'on puisse attribuer les petites variations qu'ils présentent aux erreurs inévitables des expériences. La loi de Dulong et Petit paraissait donc bien établie, elle donnait à la considération de la chaleur spécifique des corps une importance inattendue et la plaçait parmi les points les plus remarquables de la physique générale. Cependant, les anomalies n'ont pas tardé à se présenter. En effet, à l'époque où Dulong et Petit ont présenté leur travail, les poids atomiques de tous les corps simples n'étaient pas encore fixés d'une manière bien certaine ; on avait souvent à choisir pour le même corps simple entre plusieurs nombres à peu près également probables, et Dulong et Petit ont naturellement donné la préférence au poids atomique qui s'accordait le mieux avec leur loi.

« Les mêmes incertitudes n'existent plus aujourd'hui. Les belles découvertes de M. Mitscherlich sur l'isomorphisme nous ont donné de nouveaux moyens pour nous guider dans le choix des poids atomiques des corps simples, et les expériences si précises de M. Berzélius ont fixé leur valeur numérique de manière à laisser peu de doute dans l'esprit des chimistes.

« Or, si l'on remplace les poids atomiques adoptés par Dulong et Petit par ceux qui sont généralement admis maintenant, on reconnaît que leur loi est loin de se vérifier d'une manière aussi satisfaisante. On peut s'en convaincre en jetant les yeux sur le tableau suivant, dans lequel on a adopté les poids atomiques de M. Berzélius :

Bismuth.	0.0288	887	25.55
Plomb.	0.0293	1295	37.94
Or.	0.0298	1243	37.04
Platine	0.0314	1233	38.72
Étain	0.0514	735	37.99
Argent	0.0557	1351	75.18
Zinc.	0.0927	403	37.36
Tellure	0.0912	806	73.50
Cuivre.	0.0949	395,7	37.55
Nickel.	0.1035	369	38.19
Fer	0.1100	339,2	37.31
Cobalt.	0.1498	369	55.28
Soufre.	0.1880	201,1	37.80

« En adoptant les nouveaux poids atomiques, la chaleur spécifique du bismuth est trop faible d'un tiers pour suivre la loi des atomes ; la chaleur spécifique de l'argent et celle du tellure sont deux fois trop grandes ; la chaleur spécifique du cobalt est trop forte environ du tiers ; enfin le platine s'écarte également du nombre théorique ; la divergence serait même beaucoup plus grande pour ce dernier métal si l'on voulait adopter le nombre 0,0335, que Dulong et Petit ont donné dans leur premier travail pour la chaleur spécifique de ce corps. Le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est alors 41.30.

« Dans leurs premières recherches, Dulong et Petit ont trouvé pour la chaleur spécifique de l'antimoine le nombre 0,0507, qui ne va pas non plus avec la loi des atomes, car le produit de ce nombre par le poids atomique est 40,94. Enfin, d'après M. Berzélius, la chaleur spécifique de l'arsenic trouvée par ces deux physiciens, mais qui n'a pas été publiée, serait également en contradiction avec la loi générale.

« On voit d'après cela que le nombre des corps simples dont les chaleurs spécifiques déterminées par Dulong et Petit ne satisfont pas à la loi des atomes, est au moins aussi grand que celui des substances simples qui y sont conformes, et que de nouvelles expériences sont devenues tout à fait nécessaires pour fixer les idées sur ce point important de la science. »

Regnault entreprit alors, au moyen du calorimètre, par la méthode des mélanges, de déterminer de nouveau la chaleur spécifique des corps simples. Voici les principaux résultats auxquels il est arrivé :

	Chaleurs spécifiques moyennes	Poids atomiques d'après Berzélius	Poids atomiques adoptés	Produit de la chaleur spécifique par le poids atomique
Fer.	0.11379	339,2	339,21	38,597
Zinc	0.09555	403,23	403,23	38,526
Cuivre	0.09515	395,70	395,70	37,849
Cadmium.	0.05669	696,77	696,77	39,502
Argent	0.05701	1351,61	675,80	38,527
Arsenic.	0.08140	470,04	470,04	38,261
Plomb	0.03140	1294,50	1294,50	40,647

Bismuth	0,03084	886,92	1330,37	41,034
Antimoine	0,05077	806,45	806,45	40,944
Etain des Indes. .	0,05623	735,29	735,29	41,345
Nickel	0,10863	369,68	369,68	40,160
Cobalt	0,10696	368,99	368,99	39,468
Platine laminé . .	0,03243	1233,50	1233,50	39.993
Palladium	0,05927	665,90	665,90	39,468
Or.	0,03244	1243,01	1243,01	40,328
Soufre	0,20259	201,17	201,17	40,754
Sélénium.	0,0837	494,58	494,58	41,403
Tellure	0,05155	801,76	801,76	41,549
Iode	0,05412	789,75	789,75	42,703
Urane.	0,06190	2711,36	677,84	41,960
Carbone	0,24111	76,44	152,88	36,873 (1)

« Voyons maintenant, dit Regnault, si les valeurs que j'ai obtenues pour la chaleur spécifique des corps simples confirment la loi des atomes.

« Il faut pour cela que les nombres inscrits dans la dernière colonne du tableau, et qui représentent les produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques correspondants, restent constants.

« Or, on voit que ces nombres varient de 38 à 42, c'est-à-dire de quantités beaucoup plus grandes que celles qui peuvent résulter des erreurs d'observation. La loi des atomes ne se vérifie donc pas d'une manière absolue; mais si l'on fait attention que les poids atomiques des substances simples inscrites dans le tableau varient de 200 à 1400, tandis que les produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques restent compris entre 38 et 42, on sera convaincu que la loi de Dulong et Petit doit être adoptée, sinon comme absolue, du moins comme très approchée de la vérité.

« Cette loi représenterait probablement les résultats de l'expérience d'une manière tout à fait rigoureuse, si l'on pouvait prendre la chaleur spécifique de chaque corps à un point déterminé de son échelle thermométrique, et si l'on pouvait débarrasser sa chaleur spécifique de toutes les causes étrangères qui la modifient dans l'observation. Ces causes peuvent être de différentes natures.

« Les corps qui passent par l'état de mollesse avant de se fondre complètement, renferment probablement déjà, avant leur liquéfaction, une portion de leur chaleur de fusion qui s'ajoute dans l'expérience à leur chaleur spécifique. D'un autre côté, la capacité calorifique des corps, telle que nous la déterminons par l'expérience, s'obtient d'après l'observation de la quantité de chaleur que le corps a dû absorber pour produire son élévation thermométrique; or, c'est là, à proprement parler, *sa chaleur spécifique*, plus la quantité de chaleur qu'elle

(1) Pour avoir la chaleur atomique, rapportée aux poids atomiques actuellement adoptés, il faut diviser par 12,5 les nombres contenus dans la deuxième colonne, car les poids atomiques employés par Regnault sont rapportés à l'oxygène, pris comme unité, et non à l'hydrogène. On trouve alors la chaleur atomique égale à 3,2 en moyenne.

pour produire sa dilatation. Cette dernière quantité de chaleur, rrait appeler *chaleur latente de dilatation*, s'ajoute dans l'expérience spécifique; elle est très grande dans les corps gazeux, beaucoup ans les corps solides et liquides ; mais, dans aucun cas, elle n'est et elle doit faire varier nécessairement, d'une manière sensible, la ifique observée.
:es causes d'erreur sont encore compliquées par le choix arbitraire à partir de laquelle on compte, pour chaque corps, les élévations ques, choix qui n'est déterminé par aucune propriété physique,)oint de fusion ou d'ébullition de la substance, mais se trouve le les corps de nature complètement différente.
entation de chaleur spécifique avec la température suffirait seule trer la nécessité de choisir pour chaque substance un point de départ .vec un de ses caractères spécifiques ; puisqu'il n'y a aucune raison :te augmentation, qui probablement est soumise à une certaine loi, dence cette loi ; quand on l'estime pour chaque corps, à partir d'une :rique qui certainement n'occupe pas pour tous, la même position e qui exprime cette loi en fonction de la température.
:, je me suis assuré que le calorique spécifique d'une même sub- varier d'une manière sensible quand la densité du corps subit une même ordre ; ainsi, par exemple, le cuivre, dont la densité aug- lement par l'écrouissage, subit une diminution très marquée dans pécifique : celle-ci reprend sa valeur primitive dans le métal recuit. »
:, Regnault a confirmé par ses expériences l'exactitude des relations par Dulong et Petit. Il proposa alors de modifier les équivalents des :s de façon à les faire concorder avec les chaleurs spécifiques de nt remarqué qu'avec les équivalents, un certain nombre d'éléments chaleur atomique égale à 3,2. et d'autres une chaleur atomique égale)osa de dédoubler les équivalents de ces derniers ; mais alors, l'équi- ydrogène devient, dans ce cas, égal à $^1/_2$. Afin d'éviter les fractions. les équivalents des éléments dont la chaleur spécifique était égale

a donné aux équivalents ainsi modifiés, le nom d'*équivalents thermi*- -ci coïncident avec les poids atomiques déduits de l'hypothèse . La concordance est parfaite pour tous les éléments qui forment des)s volatiles ; on peut donc appliquer cette loi, par analogie, à la)n des poids atomiques des corps non volatils, et fixer les poids e ces corps au moyen de leur chaleur spécifique. En effet, soient C)écifique d'un corps, et x son poids atomique inconnu, nous aurons :

$$C \times x = R = 6,4$$

$$x = \frac{6,4}{C} \cdot$$

ı suivant indique les chaleurs spécifiques, les poids atomiques et le

produit de ces deux valeurs, c'est-à-dire la chaleur atomique, actuelleme adoptés.

	Chaleurs spécifiques	Poids atomiques	Chaleurs atomiques
Aluminium	0,2143	27,04	5,8
Antimoine	0,0523	120,0	6,3
Argent	0,0570	108,0	6,1
Arsenic cristallisé	0,0830	75,0	6,2
Bismuth	0,0305	210,0	6,5
Bore cristallisé à 233°	0,3660	11,0	4,0
Bore cristallisé à 600°	0,5 (?)	11,0	5,5
Brome solide	0,0843	80,0	6,7
Cadmium	0,0567	112,0	6,3
Carbone diamant à 958°	0,4590	12,0	5,5
Carbone graphite à 958°	0,4570	12,0	5,5
Cobalt	0,1067	58,6	6,3
Cuivre	0,0952	63,3	6,1
Etain	0,0548	118,0	6,5
Fer	0,1138	55,9	6,4
Gallium	0,0790	69,85	6,5
Indium	0,0570	113,4	6,5
Iode	0,0541	126,85	6,8
Iridium	0,0326	196,7	6,4
Lithium	0,9408	7,0	6,6
Magnésium	0,2499	24,0	6,0
Manganèse	0,1217	55,0	6,7
Mercure (solide) à — 59°	0,0319	200,0	6,4
Molybdène	0,0722	96,0	6,9
Nickel	0,1070	58,6	6,9
Or	0,0324	196,2	6,4
Osmium	0,0311	195,0	6,1
Palladium	0,0591	106,0	6,3
Phosphore ordinaire, à + 19°	0,1890	31,0	5,9
Platine	0,0324	194,4	6,3
Plomb	0,0314	206,4	6,5
Potassium	0,1659	39,1	6,5
Rhodium	0,0580	104,1	6,0
Ruthénium	0,0611	103,5	6,3
Sélénium	0,0762	79,0	5,9
Silicium à + 232°	0,2020	28,0	5,7
Sodium	0,2934	23,0	6,7
Soufre	0,1776	32,0	5,7
Tellure	0,0474	128,0	6,1
Thallium	0,0336	203,7	6,8
Tungstène	0,0334	184,0	6,1
Zinc	0,0955	64,9	6,2

voit par ce tableau que quelques nombres s'écartent un peu de la valeur nne 6,4 : il est probable que les incorrections de la vraie chaleur spécifique ent éliminées, si les corps étaient pris dans des conditions identiques au de vue physique, par exemple à des distances égales de leurs points de n. Les trois éléments qui s'écartent le plus de la loi de Dulong et Petit sont rbone, le bore et le silicium ; mais ces trois éléments y rentrent, ainsi que ontré Weber, si l'on détermine leur chaleur spécifique à des températures nes de 1000°.

gnault, dans un second mémoire, publié dans les *Annales de Chimie* de **1841**, nontré, en outre, que :

La chaleur spécifique des alliages, à une distance un peu grande de leur point de ı, est exactement la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux qui les composent.

Dans tous les corps composés, de même composition atomique et de constitution que semblable, les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des poids atomiques.

nomme *chaleur moléculaire* le produit de la chaleur spécifique d'un corps osé par son poids moléculaire. En général, les chaleurs moléculaires sont ı près égales à la moyenne des chaleurs atomiques 6,4, multipliée par le re d'atomes constituant la molécule. On a donc, en représentant la chaleur fique par C, le poids moléculaire par M, et le nombre d'atomes par *n*, ression

$$C \times M = n \times 6{,}4$$

ermet de déduire la chaleur atomique des éléments de la chaleur molécu de certaines de leurs combinaisons.

e n'ai pas toujours adopté dans ce Mémoire, dit Regnault, les poids atomiques ı'ils sont admis par M. Berzélius. Ainsi on voit que le poids atomique de l'argent, temple, est la moitié seulement du poids atomique adopté par M. Berzélius, et elui du bismuth est 1330 au lieu de 887.

e poids atomique 1351, admis par M. Berzélius pour l'argent, suppose que l'oxyde ent est RO, qu'il correspond au protoxyde de plomb, à l'oxyde noir de cuivre. Or inéralogistes savent tous très bien maintenant, d'après les belles observations de Gustave et Henri Rose, que le sulfure d'argent doit être regardé comme isohe avec le protosulfure de cuivre Cu^2S, et qu'il peut le remplacer en toutes proons dans les fahlerz et dans les bournonites. Le protoxyde d'argent correspondrait, ès cela, au protoxyde de cuivre, au protoxyde de mercure, et le poids atomique alement adopté pour l'argent devra être divisé par 2.

M. Berzélius a admis pendant longtemps, avec les autres chimistes, le nombre pour le poids atomique du bismuth, ce qui donnait au protoxyde de ce métal la ule Bi^2O^3, et le plaçait à côté du protoxyde d'antimoine ; mais depuis la découdu peroxyde de bismuth par Stromeyer, il a cru nécessaire de changer le poids ique adopté jusqu'ici et de le remplacer par le nombre 887, parce que l'analyse par ce chimiste du peroxyde de bismuth ne donnait pas de rapport simple avec le atomique ancien, tandis qu'avec le nouveau poids atomique on avait la série t $BiO^{\frac{3}{2}}$. Le protoxyde de bismuth correspondrait d'après cela au protoxyde de b ; mais cette supposition répugne à toutes les analogies. Le sulfure de bismuth in d'être isomorphe avec le sulfure de plomb ; il présente, au contraire, d'après

M. Philipps, une forme cristalline semblable à celle du sulfure d'antimoine. Les expériences de M. Jacquelin sur quelques combinaisons du bismuth rendent extrêmement probable l'identité de composition de l'oxyde puce de Stromeyer avec l'acide antimonieux, et l'isomorphisme du chlorure de bismuth avec le protochlorure d'antimoine. Je ne crois pas qu'il puisse rester de doute après cela sur la nécessité de revenir à l'ancien poids atomique du bismuth.

« La loi de la chaleur spécifique des atomes étant bien établie donnerait un caractère décisif pour fixer la valeur des poids atomiques des substances simples dont les caractères chimiques ne sont pas assez tranchés ou pas assez complètement connus, pour pouvoir fixer le choix des chimistes entre plusieurs nombres également probables.

« Le poids atomique de l'urane adopté jusqu'ici est 2711. Ce poids atomique est énorme ; il est deux fois plus grand que les poids atomiques les plus élevés des autres substances simples. D'après la chaleur spécifique de ce corps, on doit réduire le poids atomique de ce métal à 677,84, c'est-à-dire au quart ; l'oxyde d'urane considéré jusqu'ici comme le protoxyde devient U^4O. Malheureusement les combinaisons de l'urane nous sont si imparfaitement connues jusqu'ici, qu'il est impossible de se servir de considérations chimiques pour établir le poids atomique de ce corps.

« Le poids atomique du carbone admis par M. Berzélius devrait être doublé ; ce qui donnerait pour les combinaisons de ce corps avec l'oxygène, les formules suivantes :

Oxyde de carbone.......	CO^2
Acide oxalique..........	CO^3
Acide carbonique	CO^4

Les carbonates neutres deviennent ainsi des sous-carbonates, et les bicarbonates des carbonates neutres.

Note A

Voici un extrait d'une note de Regnault *Sur la chaleur spécifique du potassium*, insérée dans les *Annales de Chimie* de 1849.

« Les changements que l'on a apportés, depuis quelque temps, aux valeurs numériques des équivalents des corps simples, ont diminué, en général, les écarts que j'avais signalés dans mon premier mémoire.

« Néanmoins, dans le grand nombre de corps simples dont j'ai pu déterminer les chaleurs spécifiques, il s'en trouve trois qui ne rentrent dans la loi que si l'on change les équivalents généralement adoptés par les chimistes : ce sont l'urane, l'argent et le carbone.

« L'urane présentait une anomalie inexplicable qui m'avait déterminé à engager les chimistes à faire de nouvelles recherches sur ce corps. Les belles expériences de M. Péligot montraient, peu de temps après, que la substance regardée jusqu'alors comme l'urane métallique était un oxyde, et cet habile chimiste parvint à en isoler le véritable métal.

« Quant à l'argent, la loi des chaleurs spécifiques donnaient à ce métal un équivalent moitié de celui qui était généralement adopté par les chimistes. La formule de l'oxyde d'argent ne devait donc pas être écrite AgO, mais Ag^2O ; elle devenait semblable à celle de l'oxydule de cuivre Cu^2O, et de l'oxydule de mercure Hg^2O. J'indiquais les raisons qui devaient porter les chimistes à adopter ce nouvel équivalent de l'argent ; notamment : l'isomorphisme incontestable du sulfure d'argent avec le sulfure de cuivre Cu^2S, qu'il remplace, en toutes proportions, dans certains minéraux cristallisés ; l'analogie du chlorure d'argent avec le chlorure de cuivre Cu^2Cl ; et cette circons-

tance, qu'on n'avait jamais rencontré un sel d'argent isomorphe avec un sel correspondant formé par un oxyde de la formule RO. Ces raisons me paraissent tellement convaincantes, que je ne doute pas que les chimistes n'adoptent bientôt l'équivalent de l'argent, tel qu'on le déduit de la chaleur spécifique de ce métal.

« Le carbone isolé existe sous plusieurs états, et présente alors des propriétés physiques distinctes. J'ai fait voir qu'à ces divers états correspondent des chaleurs spécifiques très différentes (1).

« Il faut décider quel est l'état du carbone sous lequel ce corps entre dans ses combinaisons chimiques, et c'est évidemment celui dont la chaleur spécifique se rapporte à l'équivalent. Il est naturel de penser que c'est la modification dans laquelle le carbone est le plus désagrégé. Or la capacité calorifique que j'ai trouvée au charbon provenant de la décomposition des matières organiques par la chaleur, correspond à l'équivalent 150, c'est-à-dire à un nombre double du nombre 75 admis par la plupart des chimistes. J'ai énoncé les raisons qui donnaient une grande probabilité à l'exactitude de ce nouvel équivalent du carbone. Parmi ces raisons, il en est une qui me paraît décisive. Nous connaissons aujourd'hui un nombre extrêmement considérable de substances, extraites du règne organique, dont la composition est fixée avec certitude; leurs formules présentent *toutes* cette particularité remarquable, *que le nombre des équivalents de carbone est pair*. Or ce fait est tout naturel si l'équivalent admis par les chimistes est la moitié de l'équivalent véritable. Deux combinaisons du carbone font seules exception ; ce sont celles qui ont servi à fixer l'ancien équivalent de ce corps, savoir : l'oxyde de carbone et l'acide carbonique. Mais nous n'avons aucune raison d'écrire la formule de l'oxyde de carbone CO, plutôt que C^2O^2. Quant à l'acide carbonique, les chimistes écrivent sa formule CO^2, parce qu'ils regardent comme carbonates neutres ceux qui se présentent le plus communément, tels que les carbonates de chaux, de baryte, etc., etc.; et comme bicarbonates, les carbonates alcalins qui renferment une quantité double d'acide carbonique. L'anomalie présentée par l'acide carbonique disparaît, si l'on regarde, au contraire, ces derniers sels comme les carbonates neutres, ainsi que plusieurs chimistes ont persisté encore à la faire de nos jours. Les carbonates renfermant une moindre proportion d'acide carbonique deviennent ainsi des carbonates basiques ou sous-carbonates.

« Il existe entre les chaleurs spécifiques des corps composés une loi analogue à celle que nous venons de rappeler pour les corps simples, et qui se vérifie entre les mêmes limites. Cette loi est la suivante : *Les chaleurs spécifiques des corps composés présentant les mêmes formules chimiques sont entre elles en raison inverse de leurs équivalents.* Mes expériences montrent cependant que, pour que cette loi soit générale, il faut modifier quelques-uns des équivalents admis par les chimistes.

« Les composés de l'argent, dont les formules sont semblables, lorsqu'on écrit la formule de l'oxyde d'argent AgO, à celles des composés correspondants que donnent

(1)

Noir animal	0.26085
Charbon de bois	0.24150
Coke du Cannel-Coal	0.20307
— de la houille	0.20171
Charbon de l'anhracite de Galles	0.20085
— — de Philadelphie	0.20171
Graphite naturel	0.20187
— des hauts-fourneaux	0.19702
— des cornues à gaz	0.20360
Diamant	0.14687

les oxydes RO, font constamment exception à la loi. Mais si l'on écrit l'oxyde d'argent Ag^2O, on trouve que les sels d'oxyde d'argent, comparés aux sels formés par les oxydules Cu^2O, Hg^2O qui ont alors des formules analogues, satisfont à la loi des chaleurs spécifiques, et qu'il en est de même des composés binaires. Les chaleurs spécifiques des composés d'argent, de même que celle de l'argent métallique, conduisent donc à la même conclusion, savoir : *qu'il faut adopter pour l'argent un équivalent moitié de celui qui est admis par les chimistes.*

« Mes expériences ont mis en évidence un autre fait qui mérite de fixer l'attention. On admet généralement, pour la potasse et la soude, les formules KO et NaO. Ces bases présentent ainsi des formules semblables à celles de la baryte, de la chaux, de la magnésie, des protoxydes de fer, de plomb, etc. Si l'on adopte ces formules pour les oxydes alcalins, les chaleurs spécifiques de leurs sels, et celles des composés binaires des métaux alcalins, font exception à la loi des chaleurs spécifiques. Mais si l'on écrit les formules des oxydes alcalins K^2O, Na^2O, l'anomalie disparaît. Ces bases deviennent alors isomorphes avec l'oxydule de cuivre Cu^2O, avec l'oxydule de mercure Hg^2O et avec l'oxyde d'argent, supposé que l'on écrive la formule de ce dernier Ag^2O. J'ai développé dans mon mémoire sur la chaleur spécifique des corps composés, les raisons qui doivent engager les chimistes à adopter ce changement. Les principales sont les suivantes : On ne connaît aucun sel alcalin qui soit isomorphe avec un sel correspondant formé par un oxyde RO, et jamais les oxydes alcalins ne remplacent, en proportions indéterminées, un oxyde de la formule RO. Il est vrai que les minéralogistes admettent souvent ces remplacements qui facilitent l'établissement de leurs formules; mais c'est une hypothèse gratuite qui a déjà été abandonnée pour plusieurs minéraux, lorsqu'on a connu leur composition d'une manière plus précise. Enfin, d'après M. Mitscherlich, le sulfate d'argent présente la même forme cristalline que le sulfate de soude anhydre.

« Pour compléter cette fixation des équivalents des métaux alcalins, il était très désirable que l'on parvînt à déterminer la chaleur spécifique du potassium isolé. J'ai cherché à le faire à plusieurs reprises, mais j'ai rencontré de grands obstacles dans cette détermination. Il est difficile d'obtenir le potassium à l'état de pureté, de le manier au contact de l'air sans qu'il s'altère. En outre, on ne peut déterminer sa chaleur spécifique au-dessus de 0 degré, parce que le métal se ramollit alors, et renferme une proportion notable de sa chaleur latente de fusion. J'ai réussi à déterminer la chaleur spécifique du potassium, d'une manière très approchée, en refroidissant ce métal dans de l'acide carbonique solide, et cherchant l'abaissement de température qu'il produit sur une certaine quantité d'huile de naphte renfermée dans un petit calorimètre. En faisant une expérience toute semblable sur un poids connu de plomb, je pouvais déterminer le rapport entre les chaleurs spécifiques du potassium et du plomb, considérés dans les mêmes circonstances de température.

« Trois expériences ont ainsi donné pour ce rapport les valeurs suivantes :

5,83 5,77 5,40

« Les deux premières valeurs sont trop grandes, parce que je n'ai pu éviter, dans mes deux premières expériences, que le lingot de potassium n'entraînât une petite quantité d'acide carbonique solide adhérent à ses parois, ce qui a déterminé un abaissement un peu trop grand de la température.

« Or, le rapport inverse des poids atomiques adoptés par les chimistes est :

$$\frac{129,45}{490,0} = 2,64$$

c'est-à-dire, à très peu de chose près, la moitié du rapport des chaleurs spécifiques trouvées dans mes expériences.

« Si l'on adopte, au contraire, l'équivalent du potassium que je propose, ce rapport devient :

$$\frac{1294.5}{245,0} = 5,29$$

qui diffère très peu du rapport des chaleurs spécifiques donné par la troisième expérience, laquelle présente le plus de garantie d'exactitude.

« La chaleur spécifique du potassium conduit donc à la conclusion à laquelle nous avions déjà été amené par les chaleurs spécifiques des composés de ce métal, savoir : *que l'équivalent du potassium doit être dédoublé, et que les formules des oxydes alcalins doivent être écrites R^2O.* »

ISOMORPHISME. — DIMORPHISME.

Généralement, l'identité ou la différence de substance entraîne l'identité ou la différence de forme, c'est-à-dire qu'à une substance déterminée et définie correspond, en général, une forme primitive également déterminée et définie. Cependant cette loi naturelle présente deux exceptions remarquables, qui sont l'*isomorphisme* et le *dimorphisme*.

Isomorphisme.—Certaines substances possèdent la propriété de cristalliser dans des formes identiques ou fort voisines, et de donner, lorsqu'elles prennent ensemble l'état solide, des cristaux homogènes dans lesquels ces substances sont contenues dans des proportions quelconques. Cette propriété a été désignée par Mitscherlich sous le nom d'*isomorphisme* (ἴσος *égal* et μορφή *forme*).

Pour expliquer pourquoi certaines substances très différentes, comme la galène (sulfure de plomb naturel) et le sel marin par exemple, cristallisent sous la même forme, Haüy considérait les solides réguliers comme des limites vers lesquelles venaient converger des formes très différentes. En effet, on peut regarder le cube comme la limite d'un prisme carré ou rectangulaire, d'un prisme rhomboïdal ou d'un rhomboèdre, et l'octaèdre régulier, comme un cas particulier des octaèdres carré, rhombique et rectangulaire. Avec cette théorie, la galène et le sel marin, quoique présentant effectivement la même forme, pourraient se trouver à la limite de systèmes cristallins très-différents. Cette proposition, dans toute sa rigueur géométrique, reste encore vraie aujourd'hui, car les corps isomorphes, quoique présentant souvent la plus grande ressemblance dans les moindres particularités de leur cristallisation, dérivent de formes primitives dont les angles ne sont pas identiques et peuvent différer de plusieurs degrés. Mais à l'époque de Mitscherlich, on considérait comme absolument identique la forme cristalline de divers corps chimiquement différents. Aussi attribua-t-il, au commencement, aux corps isomorphes des angles parfaitement égaux, malgré les mesures exactes de Wollaston qui avait montré que la calcite, la dolomie et la sidérose ne possèdent pas les même angles.

Au siècle dernier et au commencement du nôtre, on avait déjà remarqué qu'il y a certaines substances qui peuvent se substituer à d'autres sans que la forme cristalline du composé subisse de changement. On expliquait ce phénomène en supposant que certains corps possédaient la propriété d'imposer à d'autres leur structure cristalline, quand ils étaient soumis en même temps à la cristallisation, et on croyait qu'ils exerçaient cette influence même quand ils n'étaient qu'en très petite quantité. Ainsi, par exemple, on pensait que les nombreux carbonates naturels qui cristallisent dans le même système que le spath pesant renferment tous une certaine quantité de ce dernier corps, et lui doivent leur structure cristalline ; de même, le carbonate de chaux cristallisé sous forme d'aragonite devait, croyait-on, contenir toujours du carbonate de strontiane; c'est ce qui expliquait pourquoi il avait la même structure cristalline que celui-ci. Ainsi le carbonate de chaux imprimait sa forme cristalline aux carbonates de fer, de manganèse, de zinc et de magnésie, et recevait lui-même la sienne du carbonate de strontiane.

Avant 1819, époque à laquelle Mischerlich découvrit l'isomorphisme, existait déjà un certain nombre d'observations isolées sur ce sujet. Ainsi Werner avait déjà signalé la ressemblance de forme de la pyromorphite et de l'apatite; N. Leblanc avait constaté qu'une solution de sulfate de protoxyde de fer, additionnée de sulfate de cuivre, laisse déposer des cristaux, ayant la forme du sulfate de cuivre, mais renfermant des proportions variables de sulfate de fer; Leblanc, Bernhardi et Beudant avaient trouvé que si l'on mêle ensemble fort peu de sulfate de fer au sulfate de zinc, et que l'on fasse cristalliser ce mélange, on obtient des cristaux qui contiennent beaucoup de sulfate de zinc et peu de sulfate de fer, et qui ont néanmoins la forme du sulfate de fer ; Vauquelin avait montré que l'ammoniaque peut remplacer la potasse en proportion quelconque dans l'alun sans en changer la forme ; Gay-Lussac enfin avait reconnu que l'alun à base de potasse et l'alun à base d'ammoniaque mélangés dans la même dissolution, cristallisent ensemble sans que la forme des cristaux soit changée, et, en outre, qu'en portant un cristal d'alun de potasse dans une dissolution d'alun d'ammoniaque, ou un cristal d'alun d'ammoniaque dans une dissolution d'alun de potasse, les deux couches d'aluns différents se superposent alternativement, et que la forme du cristal n'éprouve aucune altération.

Mais ces observations étaient restées isolées, et ce fut Mitscherlich qui, à la suite d'expériences nombreuses, donna réellement la définition de l'isomorphisme et en démontra l'importance. Après des déterminations faites sur les arséniates et les phosphates, il conclut que ce n'est pas l'identité, comme on le croyait alors, mais l'extrême ressemblance des formes, et surtout cette propriété physico-chimique de cristalliser ensemble en proportion indéfinie, qui constitue l'isomorphisme. Il reconnut qu'en général la nature des atomes constituants semble influer beaucoup moins que leur groupement sur la forme cristalline ; et il attribua à la nature chimique des corps isomorphes la cause des petites différences d'angles qu'il reconnut ensuite par des mesures plus exactes. La loi de l'isomorphisme est donc attribuée avec juste raison à Mitscherlich.

Mitscherlich, en étudiant les sels formés par les acides arsénique et phospho-

rique, constata que ceux des sels de ces acides qui contiennent un même nombre d'atomes dans leur molécule cristallisent sous la même forme, ou du moins sous des formes très voisines. Pour poursuivre l'étude de cette relation frappante, il étudia, sous la direction de son ami G. Rose, les lois et les procédés de la cristallographie, et reconnut que les sels des deux acides ayant le même nombre d'atomes possèdent la même structure cristalline, et non pas seulement des structures semblables. En poussant plus loin cette étude, il montra que les sulfates des différents métaux, par exemple du fer et du cuivre, qui cristallisent sous des formes différentes, contiennent une quantité différente d'eau de cristallisation, et par suite n'ont pas le même nombre d'atomes.

Il reconnut aussi que si on fait cristalliser un mélange de ces deux sels, ils prennent la même forme, mais qu'alors tous deux contiennent le même nombre d'atomes d'eau de cristallisation, et que, par suite, ils ne prennent la même structure que s'ils contiennent le même nombre d'atomes.

Mitscherlich croyait d'abord que le nombre seul des atomes, et non pas leur nature, déterminait la forme cristalline. Dans la suite de ses recherches, poursuivies dans le laboratoire de Berzélius, il trouva bientôt que la nature des atomes est d'une importance essentielle, si bien qu'il existe certains groupes de corps dont les atomes, unis à un même nombre d'atomes d'un ou de plusieurs autres éléments, donnent des combinaisons de même structure cristalline. Les éléments appartenant à de tels groupes reçurent de lui le nom de corps *isomorphes*.

Il reconnut en même temps que leurs combinaisons avec un même nombre d'atomes ne donnaient pas nécessairement des composés de même structure, mais que cela n'avait lieu que si le groupement des atomes était le même. Il trouva dans le phosphate acide de soude un corps qui, dans des circonstances différentes, tout en conservant la même composition, peut prendre deux formes cristallines différentes, et par analogie avec ce corps il expliqua les différences, jusqu'alors attribuées à des mélanges de substances étrangères, qui existent entre l'aragonite et le spath d'Islande, par cette même propriété. Plus tard, quand ces observations de cette nature furent devenues plus nombreuses, il donna à ces phénomènes le nom de *dimorphisme*, de *trimorphisme* ou de *polymorphisme*.

On dit que deux composés sont isomorphes, lorsque, ayant même type et même formule de composition chimique, ils ont, en outre, des formes cristallines sensiblement égales ; en sorte qu'ils cristallisent non seulement dans le même système, mais encore sous des formes dont les angles sont très peu différents. En outre, deux composés isomorphes peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions.

Mitscherlich a démontré l'existence de plusieurs séries de corps, dans chacune desquelles les composés se ressemblent par leur composition chimique et par leur forme cristalline.

Il faut pour que deux corps soient isomorphes qu'ils aient une composition chimique analogue. Ainsi le sel marin et l'alun cristallisent tous deux dans le système cubique ; cependant, si on mêle une dissolution d'alun avec une dissolution de sel marin on obtiendra deux espèces de cristaux cubiques ; les uns for-

més exclusivement de sel marin, et les autres, d'alun. Quoiqu'ayant même forme cristalline, ces deux corps ne sont pas isomorphes.

Au contraire, si on mêle une dissolution d'alun ordinaire avec une dissolution d'alun de chrome, on n'obtient qu'une seule espèce de cristaux cubiques qui contiennent à la fois de l'alumine et de l'oxyde de chrome dans des proportions quelconques, parce que les deux aluns, non seulement cristallisent tous deux dans le système cubique, mais encore ont une composition chimique analogue.

Nous citerons, parmi les corps isomorphes, les acides arsénieux et antimonieux ; les chlorures, bromures et iodures métalliques ; les sulfates et les séléniates ; les arséniates et les phosphates ; les sulfures, séléniures et tellurures, etc.

La loi de l'isomorphisme peut être formulée ainsi :

Les corps isomorphes sont ceux qui cristallisent de la même manière et qui peuvent se remplacer dans un même cristal, sans en modifier la forme, bien que les angles éprouvent quelquefois de légères altérations dans leurs valeurs ;

Les composés isomorphes ont une composition chimique semblable et sont, en général, formés du même nombre d'équivalents.

La considération de l'isomorphisme est très-important en chimie pour établir la constitution de certains corps composés, et pour déterminer leur équivalent, puisque, de l'isomorphisme de deux substances, on peut, en général, conclure à l'analogie de leur constitution chimique.

Dimorphisme. — Lorsqu'un corps cristallise sous deux formes incompatibles, c'est-à-dire n'appartenant pas au même système cristallin, on dit qu'il est *dimorphe*.

Tel est, par exemple, le carbonate de chaux qui cristallise sous forme de rhomboèdre (spath d'Islande) et sous forme d'octaèdres rectangulaires dérivant d'un prisme droit rectangulaire ; la pyrite de fer qui cristallise dans le système cubique, mais qui, dans des gîtes spéciaux, se présente sous forme de prismes droits rhomboïdaux, etc.

Les cristaux d'une même substance qui appartiennent à deux systèmes différents, non seulement sont dissemblables par leur forme, mais encore jouissent de propriétés différentes ; ainsi leur dureté, leur densité, la manière dont ils se comportent sous l'influence de la chaleur et des agents chimiques ne sont pas les mêmes.

Une même substance ne cristallise dans deux systèmes cristallins différents que lorsque la cristallisation a lieu dans des circonstances dissemblables. D'après les expériences de Beudant, les variations de formes cristallines d'une même substance tiennent à des circonstances extérieures, soit à la température, soit à la présence de telle ou telle matière dans la solution, soit parce que, dans un cas, la cristallisation a lieu par voie humide, et, dans un autre, par voie sèche, etc.

Note B

EXTRAITS DES MÉMOIRES DE MITSCHERLICH

Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques.

Premier mémoire sur l'identité de la forme cristalline chez plusieurs substances différentes, et sur le rapport de cette forme avec le nombre des atomes élémentaires dans les cristaux (Lu à l'Académie des sciences de Berlin, le 9 décembre 1819; inséré dans les Annales de chimie en 1820).

« L'oxygène, dans les acides phosphoreux et arsénieux, est à celui dans les acides phosphorique et arsénique, comme 3 : 5 ; et dans le surphosphate et le surarséniate de potasse, l'oxygène de la potasse est à celui de l'acide comme 1 : 5 ; et à celui de l'eau de cristillisation comme 1 : 2. Ces sels sont composés du même nombre d'atomes ou volumes élémentaires, et ne diffèrent l'un de l'autre qu'en ce que le radical dans l'un est du phosphore, et dans l'autre de l'arsenic. La forme cristalline de ces deux sels est la même. Le phosphate et l'arséniate de soude, le phosphate et l'arséniate d'ammoniaque, le surphosphate et le suraséniate de baryte contiennent, chaque paire, les mêmes volumes d'acide, de base et d'eau de cristallisation, et chaque paire a exactement la même forme cristalline. Je reviendrai plus spécialement, dans la suite de mon travail, sur les combinaisons des acides phosphorique et arsénique, qui, lorsque les acides sont combinés avec les mêmes bases au même degré de saturation, non seulement partagent la même forme cristalline, mais qui ont tout à fait les mêmes propriétés chimiques. Il m'a paru qu'il s'ensuivait de leur composition chimique analogue et de leurs formes cristallines identiques, que si deux corps différents se combinent avec le même nombre de volumes d'un autre, par exemple, l'arsenic et le phosphore, chacun avec cinq atomes d'oxygène, et si les deux combinaisons s'unissent avec un autre corps dans la même proportion, il s'ensuit, dis-je que l'arséniate et le phosphate qui en résultent doivent avoir exactement la même forme ; or, c'est justement ce qui arrive ; car non seulement la forme primitive, mais aussi toutes les variétés se ressemblent tellement quant à la grandeur, le nombre des plans et la valeur de leurs angles, qu'il est tout à fait impossible d'y trouver aucune différence, pas même dans des caractères qui paraissent être tout à fait accidentels. L'un copie la forme de l'autre, comme le cobalt gris copie la forme du fer sulfuré ; comme le fer carbonaté, celle de la chaux carbonatée. Cette concordance de mon raisonnement avec le résultat de l'expérience m'a engagé à soumettre à une pareille recherche tous les acides et tous les bases. J'ai d'abord trouvé que la potasse et l'ammoniaque donnent, combinées avec le même acide, un sel ayant la même forme cristalline, pourvu que le sel d'ammoniaque contienne deux proportions d'eau de cristallisation : ceci n'est qu'un simple fait dénué de toute théorie. Je trouvai ensuite que les formes cristallines des sels de baryte, de plomb et de strontiane se ressemblaient entre elles : l'oxygène des acides de baryum et de plomb est à celui de leurs hyperoxydes dans le rapport de 1 à 2 ; les sulfates de baryte et de plomb ont exactement la même forme ; le sulfate de strontiane de Sicile paraît ordinairement sous une forme que je n'ai trouvée que très rarement parmi les variétés du sulfate de baryte, mais jamais parmi celles du sulfate de plomb. Encore je puis ajouter que les formes des sels artificiels de baryte, de strontiane et de plomb se ressemblent exactement.

« Les recherches chimiques sur les degrés d'oxydation du fer, du manganèse et du

cobalt mettent hors de doute que le métal est combiné avec deux proportions ou atomes d'oxygène dans le protoxyde, parce qu'il y en a trois dans l'hyperoxyde; ce qui est encore confirmé par les recherches des cristallographes sur les carbonates de manganèse et de fer. La forme cristalline identique des carbonates de magnésie, de chaux et de zinc rend très vraisemblable que ces trois oxydes appartiennent à cette même classe, par la raison suivante : on trouve dans la nature des carbonates de chaux, de fer, de zinc, de manganèse et de magnésie. M. Haüy, dans le dernier de ses ouvrages, admet, comme une chose hors de doute, que les carbonates de fer et de chaux ont exactement, jusqu'aux modifications les plus légères, la même forme cristalline ; il ne s'exprime pas si définitivement sur l'identité de la forme des carbonates de zinc et de manganèse avec celle des carbonates de fer et de chaux, parce qu'il n'a pas été en état de mesurer les angles de leurs rhomboïdes. M. Weiss croit, comme M. Haüy, que la forme du carbonate de chaux et de fer est exactement la même que celle du carbonate de chaux ; outre la forme primitive, il a observé encore quelques variétés. Les cristaux du carbonate de manganèse ressemblent de même, d'après ses recherches, à ceux du carbonate de chaux. Outre ces sels, il se trouve encore dans la nature des mélanges de différents carbonates, qui ne sont pas combinés d'après des proportions fixes, et qui ont tous la forme cristalline du carbonate de chaux ; par exemple, la combinaison du carbonate de chaux avec celui de fer, dans laquelle la quantité de chaux est quelquefois au-dessous d'un centième ; celle du carbonate de chaux et de magnésie, qui contient quelquefois plus de magnésie que de chaux, ainsi que celle du carbonate de chaux et de manganèse. MM. Leblanc, Bernhardi et Beudant avaient trouvé que si l'on mêle ensemble fort peu de sulfate de fer au sulfate de zinc, et que l'on fasse cristalliser ce mélange, on obtient des cristaux qui contiennent beaucoup de sulfate de zinc et fort peu de sulfate de fer, et qui ont néanmoins la forme cristalline du sulfate de fer ; et que si l'on mêle un peu de sulfate de cuivre avec beaucoup de sulfate de zinc, on obtient des cristaux qui ont la forme du sulfate de cuivre, quoiqu'ils n'en contiennent que fort peu. MM. Haüy, Beudant et Bernhardi ont conclu de ces expériences qu'une substance peut avoir une telle énergie de cristallisation, que, mêlée avec une autre, elle lui imprime sa forme cristalline, même au cas que la combinaison n'en contienne que fort peu ; c'est de cette manière qu'ils ont expliqué l'identité de la forme des carbonates ; ils croyaient qu'une petite quantité de chaux qui peut échapper au chimiste se trouve dans tous, et que cette quantité, quoique n'excédant pas même un centième, peut néanmoins donner ses formes à la combinaison. M. Wollaston a trouvé que les angles de ces rhomboïdes diffèrent, mais leur différence est si petite que MM. Haüy et Weiss la rejettent par des raisons cristallographiques, et regardent leurs formes cristallines comme tout à fait semblables.

« En comparant ces observations aux résultats que j'avais obtenus déjà sur l'identité des formes cristallines chez plusieurs substances différentes, il m'a paru vraisemblable que ces quatre oxydes, combinés avec le même acide, donneraient des sels de la même forme cristalline. J'ai examiné non-seulement leurs sels artificiels, mais aussi en même temps presque tous les autres oxydes, et j'ai obtenu ce résultat remarquable, que non-seulement les quatre oxydes sus-mentionnés, mais encore la magnésie, les oxydes de cuivre, de cobalt et de nickel, combinés avec le même acide, ont la même forme cristalline. . . . .

Deuxième mémoire sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques (Mémoires de l'Académie de Stockholm pour 1821, et Annales de chimie 1822).

« La lumière que la théorie des proportions constantes a répandue sur la chimie, les vues mécaniques par lesquelles la philosophie atomistique rend raison des proportions fixes; l'essai que l'on a fait de ces vues pour se représenter les corps composés d'un nombre déterminé d'atomes, m'ont engagé à examiner le problème suivant :

« Différents éléments combinés avec le même nombre d'atomes d'un ou de plusieurs autres éléments ont-ils la même forme cristalline? L'identité de forme cristalline n'est-elle déterminée que par le nombre d'atomes? Cette forme est-elle indépendante de la nature chimique des éléments?

« Le hasard m'a conduit, dans mes premiers essais, sur une série de combinaisons qui fournissent une réponse affirmative à toutes les questions précédentes, de sorte que j'ai été sur le point de regarder mes résultats comme une loi générale. J'avais d'abord opéré sur quelques sulfates simples et doubles, c'est-à-dire sur les sulfates de potasse, d'ammoniaque et de magnésie, de protoxyde de fer et de manganèse, d'oxyde de zinc, de cuivre, de cobalt et de nickel; mais ayant étendu mes recherches à des combinaisons de la même base avec d'autres acides, qui, d'après la théorie atomistique, ont le même nombre d'atomes que l'acide sulfurique, ou à des combinaisons de l'acide sulfurique avec des bases qui ont une composition analogue, j'ai trouvé que cette identité de forme cristalline n'a pas nécessairement lieu. Cette observation m'a engagé à faire des recherches sur les combinaisons chimiques qui, d'après la théorie atomistique, semblent avoir une composition analogue, pour pouvoir étudier la cause de l'identité ou de la différence de leur forme cristalline. Les essais faits dans cette vue semblaient mettre en évidence que certains éléments différents, combinés avec le même nombre d'un ou de plusieurs éléments, affectent la même forme cristalline, et que les éléments chimiques en général peuvent être classés à cet égard en groupes. J'ai appelé *isomorphes* les éléments qui appartiennent à un même groupe, pour exprimer cette qualité des éléments avec un terme technique. Je n'ai pu jusqu'à présent ni rechercher combien il y a de groupes isomorphes, ni déterminer tous les éléments qui appartiennent à l'un ou l'autre de ces groupes.....

« Depuis la publication de mon premier mémoire, j'ai eu l'occasion de me procurer des moyens de faire quelques observations qui me manquaient alors. Dans ce mémoire, j'avais admis, d'après l'autorité de M. Haüy, que les rhomboèdres du carbonate de chaux magnésifère, du carbonate de chaux ferrifère, du carbonate de fer et de celui de zinc, ont exactement les mêmes angles que le rhomboèdre du carbonate de chaux pur. J'ai maintenant observé, dans quelques morceaux de carbonate de chaux magnésifère, qui se prêtent à une mesure exact par les belles images que leurs faces réfléchissent, précisément le même angle que M. Wollaston, dont les observations s'accordent parfaitement avec celles de M. Biot. Il est maintenant constant pour moi que, sur quelques-uns de ces carbonates, dont la forme primitive est un rhomboèdre, les angles s'écartent des angles du rhomboèdre du carbonate de chaux, jusqu'à deux degrés, quoique le carbonate de fer ne s'écarte de celui de chaux magnésifère que de quelques minutes. J'ai observé de même, dans le sulfate de baryte et le sulfate de strontiane, une différence de 2°. Les carbonates de ces mêmes terres se rapprochent davantage : entre le carbonate de plomb et le carbonate de strontiane, la différence est très petite; enfin, entre le sulfate de strontiane et le sulfate de plomb, je n'ai trouvé aucune différence sensible.

« J'ai démontré, dans mon premier mémoire, que la magnésie, le protoxyde de fer, celui de manganèse et l'oxyde de zinc donnent, lorsqu'ils se combinent avec les mêmes substances dans les mêmes proportions, la même forme cristalline, du moins dans les

combinaisons produites par l'art. Les mêmes raisons qui démontrent l'identité des formes cristallines de ces bases, déterminent aussi l'identité de la forme cristalline de la baryte, de la strontiane et de l'oxyde de plomb....

« Nous avons maintenant à résoudre ce problème : *Quelle est la cause de la petite différence qui existe entre les angles de quelques combinaisons de bases isomorphes, quoiqu'il y ait entre elles une parfaite identité de système cristallin et des formes secondaires?*

« J'ai regardé jusqu'ici les formes cristallines comme le résultat du nombre des atomes, sans accorder aucune influence à la nature chimique de ces atomes.

« Examinons maintenant les arséniates et les phosphates ; nous trouverons le phosphate et l'arséniate neutres d'ammoniaque, qui, avec l'identité de la forme primitive et des faces secondaires, montrent une petite différence dans les angles. Dans les autres arséniates et phosphates, il est indifférent que le radical de l'acide soit du phosphore ou de l'arsenic. Je ne crois pas me tromper en admettant que la nature chimique de ces corps isomorphes, qui ordinairement produisent la même forme cristalline, peut être la cause qui détermine, dans quelques cas, une petite différence dans les angles, quoique les cristaux appartiennent encore au même système cristallin et partagent les mêmes modifications. Le biarséniate et le biphosphate d'ammoniaque montrent évidemment que les différents poids des atomes ne peuvent exercer qu'une influence ou nulle ou tout à fait insensible sur les angles. Les poids des atomes de ces deux corps sont dans le rapport de 1 à 1,38, et devraient par conséquent donner lieu au plus grandes différences entre les cristaux de même forme. Les mesures cependant que j'ai faites sur des cristaux qui avaient des faces brillantes, et qui réfléchissent des images distinctes, s'accordent pour ces deux sels parfaitement bien. Pour expliquer ce résultat, il suffit de remarquer que la force avec laquelle les masses s'attirent doit être insensible quand on la compare à celle qui détermine les formes que les corps affectent. On s'en aperçoit, par exemple, par l'énergie avec laquelle l'eau, en cristallisant, rompt les vases les plus forts.

« J'ajouterai cependant à la conjecture que je viens de présenter, et d'après laquelle l'affinité chimique serait la cause de la différence observée dans les angles des cristaux, un fait qui me paraît être d'une grande importance. Supposé qu'une telle force exerce une influence quelconque sur les dimensions ou les axes qui déterminent les angles des cristaux, cette influence doit devenir nulle si les dimensions ou les axes des cristaux ont la même grandeur ; et voilà en effet ce qui a lieu : si l'oxyde de plomb ou la strontiane, combinés aux mêmes substances dans les mêmes proportions, affectent une forme cristalline différente de celle de la baryte, on doit croire que si cette différence de forme cristalline n'est pas produite par une force modifiante chimique, mais seulement par la forme différente des bases mêmes, il arrivera nécessairement que si la baryte combinée à l'acide nitrique donne un sel qui cristallise en octaèdre, le nitrate de strontiane et celui de plomb affecteront une forme qui s'écartera de l'octaèdre régulier : mais il n'en est pas ainsi ; car la forme cristalline de ces trois nitrates est un octaèdre régulier avec les mêmes modifications. Ce raisonnement s'applique également à la magnésie, à la chaux, au protoxyde de fer et à celui de manganèse.

« Le grenat des minéralogistes contient un grand nombre de sels doubles dans lesquels la silice joue le rôle d'un acide ; une moitié de la silice est combinée avec l'alumine ou avec le peroxyde de fer, l'autre avec le protoxyde de fer, avec celui de manganèse ou avec la chaux ou la magnésie. La silice contient, dans cette substance, autant d'oxygène que ces bases. Si la forme des bases est en effet différente, il est impossible que ces sels puissent cristalliser sous la forme d'un dodécaèdre. Ce même argument s'étend encore à l'oxyde de zinc et à la magnésie, car le spinelle et le spinelle zincifère ne peuvent pas autrement affecter la forme de l'octaèdre.

raison principale que les bases sus-mentionnées sont isomorphes, c'est qui prouve que les corps dont les formes cristallines sont différentes ne se u'en proportions fixes, et qu'au contraire, les corps dont la forme cristal- ême peuvent se cristalliser ensemble en quelque proportion que ce soit ; et ›nt le cas que les carbonates sus-mentionnés présentent.....

plusieurs essais, que j'ai répétés avec la plus grande exactitude, dans l'in- 'ouver une différence dans la composition chimique de ces sels (biphos- de qui est dimorphe et biarséniate de soude qui est également dimorphe). ›mbien il devait m'importer d'éclaircir un phénomène contraire aux idées uivies jusqu'ici, et également opposé à une théorie qui a été confirmée ›nt, peu d'exemples exceptés, par toutes les expériences que les minéralo- ent. J'ai seulement rapporté quelques-uns de ces essais; mais ils démon- nment ce nouveau fait. Il est par conséquent constant qu'une même subs- ›sée des mêmes éléments, combinés dans les mêmes proportions, peut formes différentes, pourvu que des circonstances particulières exercent › dans l'acte de la cristallisation.

›mène est assez facile à expliquer dans la théorie corpusculaire. Si la po- e des atomes qui ont produit un cristal est changée par une circonstance la forme primitive ne restera plus la même.

point de phénomène qui existe isolé dans les sciences physiques, et le fait ons de découvrir doit s'étendre à la théorie cristallographique en général. ıe, que nous avons observé dans un sel, doit aussi se trouver dans les ›ici ce qui s'accorde parfaitement avec ce que j'ai annoncé dans le com- le ce Traité, savoir : *que des corps composés du même nombre d'atomes se par- groupes isomorphes.*

: qui, dans un groupe d'oxydes isomorphes, conserve partout une forme mblable et différente des autres groupes, est la même cause qui détermine : et le biphosphate de soude à affecter ordinairement une forme cristalline i résulte de la situation relative des atomes.

tort d'énoncer une telle idée sans pouvoir l'appuyer par des faits. Dans mémoire, j'ai démontré, et je me propose de démontrer dans la suite, exemples, que la chaux, la magnésie, le protoxyde de manganèse, celui e de cuivre, celui de zinc, celui de cobalt et celui de nickel appartiennent roupe isomorphe, et que, dans ces groupes, une proportion de métal est :c deux proportions d'oxygène. M. Berzélius avait déjà adopté cette même ar une raison chimique. La même raison rendait nécessaire qu'il adoptât iens d'oxygène pour une de métal dans la baryte, la strontiane et l'oxyde i sont trois oxydes appartenant aussi à un groupe isomorphe. Il est ce- ıin que les sels de la seconde classe ont une forme absolument différente es sels de la première classe affectent. On peut s'en convaincre en com- ılfates et les carbonates de ces deux groupes qui se trouvent dans la

ant le phénomène découvert dans le biphosphate de soude à ces deux férence de leur forme cristalline doit nécessairement résulter de la situa- les atomes, dont le nombre est le même : ce que je vais démontrer.

:rches chimiques et cristallographiques, relatives à l'aragonite, qui ont :s chimistes et les physiciens de notre siècle, ont fait connaître en dernier l'aragonite et le carbonate de chaux contiennent les mêmes substances ans les mêmes proportions, et que leur forme est absolument différente.

La forme cristalline du carbonate de chaux appartient à la première classe; examinons si l'aragonite n'appartient pas à la seconde.

« D'abord, les faces secondaires de l'aragonite et du carbonate de plomb, et les formes sous lesquelles ces deux corps se présentent ordinairement sont, d'après M. Haüy, parfaitement semblables. Si l'on compare les résultats de M. Haüy avec ceux que M. Fuchs a obtenu sur le carbonate de strontiane, on verra avec évidence que ces trois corps se ressemblent, quant au nombre et à la situation des plans, et quant aux formes sous lesquelles leurs cristaux se présentent : à cette ressemblance, on doit ajouter encore que ces trois substances se trouvent ordinairement en hémitropies toutes pareilles.

« La forme primitive de l'aragonite est, d'après M. Haüy, un octaèdre rectangulaire dans lequel le plan P fait avec P un angle de 109°,28′ et M avec M un angle de 64°,4′.

« La forme primitive du carbonate de plomb est, d'après le même, un octaèdre rectangulaire dans lequel P fait avec P un angle de 109°,30′, et M avec M un angle de 62°,56′.

« La forme primitive du carbonate de strontiane est, d'après la description de M. Fuchs, un octaèdre rectangulaire dans lequel P fait avec P un angle de 109° à 111°, et M avec M un angle de 62°.

« Il s'ensuit que le rapport entre l'aragonite, le carbonate de plomb et celui de strontiane, est le même que le rapport entre le carbonate de chaux, celui de chaux magnésifère et celui de fer, ou le même que le rapport entre l'arséniate et le phosphate d'ammoniaque. La raison qui m'a engagé à supposer les acides arsénique et phosphorique isomorphes, m'engage aussi à supposer la chaux, dans l'aragonite, isomorphe avec la strontiane et avec l'oxyde de plomb. Cette explication s'étendant à toutes les classes des corps isomorphes, la loi pour le rapport entre la composition chimique et la forme cristalline pourra maintenant être énoncée ainsi : *Le même nombre d'atomes combinés de la même manière produit la même forme cristalline ; et la même forme cristalline est indépendante de la nature chimique des atomes, et n'est déterminée que par le nombre et la position relative des atomes.* »

3e *Mémoire sur le rapport qui existe entre les proportions chimiques et la forme cristalline* (lu à l'Académie des sciences de Berlin et inséré dans les *Annales de Chimie* de 1823).

« Il se trouve, dans mon second mémoire, un fait que je n'ai publié qu'avec beaucoup de méfiance, mais qui cependant était tellement confirmé par les expériences, que je n'avais aucune raison de le soupçonner être une erreur commise de ma part. Ce fait, c'est-à-dire qu'un corps, par exemple le biphosphate de soude, affecte deux formes cristallines différentes, n'avait pas encore été observé dans les combinaisons artificielles, et Haüy était persuadé qu'il n'était appuyé par aucun exemple dans les minéraux. Il y a cependant plusieurs faits qui le confirment ; mais malheureusement nous ne sommes jamais sûrs de trouver dans les minéraux des combinaisons parfaitement exemptes de mélange, et après avoir observé un minéral avec deux formes cristallines, on a toujours reconnu quelques traces d'une substance étrangères qui peut avoir produit la différence de la forme.

« J'ai poursuivi, depuis la publication de mon second mémoire, cet objet, et je trouve maintenant constant qu'*un corps, qu'il soit simple ou composé, peut affecter deux formes cristallines différentes.*

« Ce fait ayant été observé plusieurs fois, je choisis aujourd'hui le soufre, qui, comme corps simple, se prête mieux à démontrer la vérité de cette observation. »

Mitscherlich démontre dans la suite de ce mémoire que le soufre est dimorphe.

.RADAY (1833-1834). Faraday annonça que : *Lorsqu'un même courant iverse successivement les solutions de corps différents pouvant se décomposer uence, les poids des éléments qu'il sépare dans chacune d'elles, sont entre ;s équivalents chimiques de ces éléments.*

›posons qu'on fasse traverser au courant d'une pile une série de vases es électrolytes suivants : eau, iodure de plomb fondu, chlorure lu, chlorure d'argent ; on constatera que, pour chaque 32,5 milli- e zinc dissous dans un quelconque des éléments de la pile, il y a de :

1	milligr.	d'hydrogène.
8	—	d'oxygène.
103,5	—	de plomb.
127	—	d'iode.
59	—	d'étain.
35,5	—	de chlore.
108	—	d'argent.

mbres 32,5, 1, 8, 103.5, 127, 59, 35,5 et 108 ne sont autre chose que ›nts chimiques des éléments.

1e *équivalents électriques* les poids des divers corps décomposés par tricité. Les équivalents électriques sont proportionnels aux équiva-

mme l'a dit Tyndall : « Les décompositions du courant voltaïque léfinies dans leur nature que les combinaisons chimiques qui ont ance à la théorie atomique. Cette loi des décompositions électro- ;e place, par son importance, au même rang que la loi des propor- ;s dans la chimie. »

se des atomes est d'accord avec les grandes lois chimiques. — La con- atomes n'est évidemment qu'une hypothèse, et il nous est impossi- ns jusqu'à présent, de démontrer d'une manière rigoureuse que les :onstitués par la réunion de particules infiniment petites, insécables, ; unes des autres par des intervalles immenses comparativement à isions ; cependant elle découle si naturellement de toutes les lois que s d'exposer, qu'elle devient d'une très grande probabilité.

èse de Dalton donne une explication satisfaisante de la loi des pro- finies et de celle des proportions multiples. Si la combinaison chimi- , en effet, de la juxtaposition d'atomes possédant un poids invariable, t toujours suivant les mêmes proportions pour un composé donné, jue, dans un tel composé, les éléments seront nécessairement unis rapports pondéraux invariables, ces rapports exprimant précisément latifs des atomes. En second lieu, les atomes étant insécables, les quan- ;s d'un corps B qui s'unissent avec une quantité invariable d'un autre vent être entre elles dans des rapports rationnels et commensurables, 1e de la substance A ne peut se juxtaposer qu'à un nombre entier

d'atomes de la substance B. En effet, appelons a et b les derniers termes de division des deux corps A et B qui peuvent se combiner en plusieurs proportions; admettons que la première combinaison contienne un atome de A uni à un atome de B, et que le poids du corps A reste invariable ; cette première combinaison pourra s'écrire $a + b$;

une seconde combinaison pourra s'écrire	$a + mb$;
une troisième combinaison	$a + nb$;
une quatrième combinaison	$a + pb$;
une cinquième combinaison	$a + rb$.

m, n, p, r seront nécessairement des nombres entiers ; en effet. s'il en était autrement, il faudrait que b fût divisible ; or, ceci est contraire à l'hypothèse, puisque nous avons admis que b est un atome. Il en résulte que les combinaisons du corps A avec le corps B contiennent des quantités du corps B qui sont des multiples par des nombres entiers de la quantité b du corps B qui s'unit à a dans la première combinaison des corps A et B ; ce qui est vérifié par la loi de Dalton.

Si nous supposons, au contraire. la matière susceptible d'une division illimitée, la première combinaison du corps A avec le corps B sera toujours $a + b$; mais les autres combinaisons de ces deux corps contiendront bien toujours un même poids a du corps A, lequel sera combiné à des quantités quelconques du corps B, qui ne seront pas nécessairement des multiples de b par un nombre simple. Par conséquent nous sommes ainsi conduits à admettre qu'un poids a du corps A se combine à des poids b, c, d, e..... du corps B, n'ayant entre eux aucun rapport simple. Or ce fait est démenti par l'analyse de tous les corps composés.

L'hypothèse des atomes explique également bien la loi des équivalents chimiques, c'est-à-dire ce fait, que les corps ne se combinent qu'en quantité affectant le même rapport, quoique ce rapport soit variable avec chacun d'eux.

En effet, si on suppose qu'un atome de potassium pèse 39,1 fois autant qu'un atome d'hydrogène, et qu'un atome de chlore exige un atome de l'un ou de l'autre de ces corps pour former une combinaison définie, on voit que, le poids de l'atome de chlore restant le même dans les deux cas, il faudra 39,1 fois plus de potassium que d'hydrogène pour le saturer. Mais comme les rapports ne sauraient changer lorsque la combinaison a lieu entre un nombre quelconque d'atomes, il en résulte donc que. pour saturer une quantité quelconque de chlore, il faut 39,1 fois plus de potassium que d'hydrogène ; c'est ce qu'on a exprimé en disant que l'équivalent du potassium est 39,1, celui de l'hydrogène étant pris pour unité.

La loi de Gay-Lussac vient encore confirmer l'hypothèse des atomes. Les gaz se combinent en proportions volumétriques définies et simples, c'est-à-dire qu'on constate un rapport simple entre les volumes des gaz qui entrent en combinaison. Si on applique aux combinaisons gazeuses l'hypothèse de Dalton, savoir, que les corps se combinent en proportions pondérables définies qui expriment les poids relatifs de leurs atomes, il en résulte que les poids des volumes des gaz

ui se combinent doivent représenter les poids de leurs atomes. Si 1 volume de lore se combine à 1 volume d'hydrogène, le poids de 1 volume de chlore doit présenter le poids de 1 atome de chlore, et le poids de 1 volume d'hydrogène it représenter le poids de 1 atome d'hydrogène. Mais les poids de volumes aux des gaz, rapportés à l'un d'eux, ne sont autre chose que leur densité. Il it donc exister une relation simple entre les densités des gaz et leur poids omique. Nous avons vu, en effet, que les densités des gaz sont proportionnel- s aux poids de leurs atomes ou à des multiples simples de ces poids atomiques. La loi de Gay-Lussac est donc venue, non seulement confirmer la théorie ato- ique, mais encore fournir un moyen de déterminer ou de contrôler les poids omiques en partant de la densité des gaz.

Dulong et Petit ont montré qu'il existe une autre relation physique entre les omes de tous les corps simples, en énonçant que les atomes de ceux-ci ont actement la même capacité pour la chaleur.

Ainsi voici deux lois physiques qui viennent corroborer l'idée d'atomes, idée ue l'on avait conçue d'abord d'après des considérations purement chimiques.

Mitscherlich reconnut ensuite que, dans un sel donné, on pouvait quelquefois emplacer en totalité ou en partie la base par une autre base, l'acide par un au- re acide, sans altérer le système de la forme primitive, quoique la valeur des ngles ne soit pas la même. Il donna, ainsi que nous l'avons vu, le nom d'iso- norphes aux corps qui peuvent ainsi se remplacer mutuellement, et l'expérience rouva que ces corps, lorsqu'ils sont isolés, cristallisent ordinairement sous des ormes semblables offrant des angles très rapprochés. Il fut ainsi conduit à con- idérer tous les corps composés capables de cristalliser de la même manière ou le se remplacer dans les combinaisons sans altérer les formes de celles-ci, comme renfermant le même nombre d'atomes groupés de la même manière.

« Un cristal est comme un édifice de forme déterminée. Nous le voyons naître, s'accroître, se modifier. N'est-il pas naturel de supposer que cette forme est due à l'accumulation, à l'arrangement de matériaux, qui sont les atomes ? C'est là une image sans doute, et nous reportons à l'édifice moléculaire, en le construi- sant avec les matériaux invisibles, la notion d'un monument d'architecture hu- maine, qui s'élève devant nos yeux pièce à pièce. Mais cette image offre je ne sais quoi de satisfaisant, et ce langage figuré a passé d'emblée dans nos exposés et dans nos démonstrations de chaque jour.

« Quoiqu'il en soit, l'hypothèse atomique a évidemment exercé une influence sur la conception de Mitscherlich et sur la manière dont il a formulé sa décou- verte. Le même nombre d'atomes élémentaires, disait-il, combinés de la même manière engendre la même forme cristalline, et cette forme est indépendante de la nature chimique des atomes et uniquement déterminée par leur nombre et leur arrangement. En dépit des restrictions nécessaires et des exceptions cons- tatées, une loi si grande ne laissait pas que d'apporter, à son tour, un solide appui à l'hypothèse atomique qui avait prêté à l'énoncé de cette loi des termes si précis et si simples ». (Wurtz, *La théorie atomique*).

Utilité de la concordance des grandes lois chimiques pour la fixation des équiva-

lents. — Toutes ces grandes lois chimiques concordent et peuvent, par conséquent, se servir mutuellement de contrôle dans la fixation des équivalents et des poids atomiques, ainsi que nous allons le montrer par quelques exemples.

Le fer peut s'unir à l'oxygène en deux proportions pour donner naissance à des oxydes basiques : l'un contient, pour 8 gr. d'oxygène, 28 gr. de fer ; l'autre, pour la même quantité d'oxygène, renferme 18 gr. 66 de fer. Est-ce 28 que l'on doit prendre comme équivalent du fer ? Est-ce 18,66 ? Le premier de ces oxydes donnent des sels isomorphes avec les sels de zinc et les sels de magnésie ; on en conclut que sa composition chimique doit être la même que celle de l'oxyde de zinc et de la magnésie. Or, dans l'oxyde de zinc et dans la magnésie, 8 gr. d'oxygène, ou un équivalent de cet élément, sont unis à un équivalent de métal ; on admet donc que le premier oxyde de fer a la même composition, et on a adopté le nombre 28 pour équivalent du fer.

L'aluminium forme avec l'oxygène un seul oxyde, lequel est isomorphe avec sesquioxyde de fer Fe^2O^3 ; on a, par conséquent, attribué à l'alumine la formule Al^2O^3, et non AlO, et on a pris pour équivalent de l'aluminium la moitié de la quantité de ce métal qui s'unit à 24 gr. d'oxygène, c'est-à-dire à trois équivalents.

De l'isomorphisme des sulfates avec les séléniates et les tellurates, de l'isomorphisme des chlorates avec les bromates et les iodates, on a déduit les équivalents du sélénium, du tellure, du brome et de l'iode.

Le mercure forme deux oxydes basiques : l'un de ces oxydes contient, pour 8 gr. d'oxygène, 100 gr. de mercure, et l'autre, pour la même quantité d'oxygène, 200 gr. de mercure.

Quel est celui de ces deux nombres qu'il faut prendre pour l'équivalent de ce métal ? Les sels de mercure n'étant isomorphes avec ceux d'aucune autre base, on ne peut, dans ce cas, avoir recours à l'isomorphisme ; mais la loi des chaleurs spécifiques va faire cesser cette indétermination. Nous savons, en effet, que le produit du poids atomique d'un corps simple par sa chaleur spécifique donne un nombre constant, sensiblement égal à 6,4. La chaleur spécifique du mercure étant 0,033, nous aurons :

Pour le premier oxyde $100 \times 0,033 = 3,3$
Pour le deuxième oxyde $200 \times 0,033 = 6,6$

Le poids atomique du mercure est donc égal à 200.

Il nous suffira de diviser ce nombre par 2 pour avoir son équivalent.

On peut, au moyen de la loi de Faraday, contrôler également les équivalents chimiques trouvés par d'autres méthodes.

Par conséquent, lorsque l'équivalent d'un corps, déterminé, par exemple, au moyen de l'analyse chimique d'un de ses composés, concordera avec les considérations tirées soit de la loi de l'isomorphisme, soit de celle des chaleurs spécifiques, soit enfin de celle de Faraday, on devra le considérer comme exacte.

ÉQUIVALENTS ET POIDS ATOMIQUES.

ıivalents.— On sait, par expérience, que lorsque différents corps simples ıposés se combinent les uns avec les autres, les combinaisons se font tou- ›roportionnellement à certains poids ou à des multiples simples de ces Au moyen de l'analyse chimique, on a pu déterminer les rapports suivant ls différents corps simples peuvent se remplacer dans un même composé ınant des combinaisons analogues.

ıi, par exemple, repétons les expériences de Richter, et plongeons dans lution de 170 gr. d'azotate d'argent une lame de cuivre : celle-ci se recou- ›ientôt d'une couche d'argent, et la liqueur se colorera en bleue par suite .issolution d'une certaine quantité de cuivre. Pesons l'argent déposé, lors- totalité de ce métal aura été précipitée, et nous trouverons que son poids ıl à 108 gr.; pesons la lame de cuivre, et nous verrons qu'elle a perdu 75 de son poids.

s cette solution d'azotate de cuivre, plongeons maintenant une lame de cuivre se déposera, tandis que le fer entrera en dissolution ; l'expérience pprend qu'il faut 28 gr. de fer pour précipiter 31 gr. 75 de cuivre. Si on ıçait le fer par le zinc, on verrait qu'il est nécessaire d'employer 32 gr. 5 métal pour précipiter 31 gr. 75 de cuivre.

pendant toutes ces opérations, on n'a constaté aucun dégagement d'oxy- en outre, la liqueur neutre primitivement, est encore neutre après l'ex- ce.

faut-il en conclure ? C'est que 108 gr. d'argent, 31 gr. 75 de cuivre, 28 gr. ·, 32 gr. 50 de zinc, etc., sont capables de s'unir exactement avec 8 gr. ʒène et avec 54 gr. d'acide azotique (quantités combinées aux 108 gr. d'ar- lans les 170 grammes d'azotate neutre d'argent), pour former des azotates ·nt, de cuivre, de fer, de zinc, etc. Les poids de 108 d'argent, 31,75 de ·, 28 de fer, 32,50 de zinc, etc. *s'équivalent* donc vis-à-vis de 8 gr. d'oxy- lans les différents azotates que nous avons employés.

opérant de la même manière, sur d'autres composés de ces métaux, on ·rait que, dans tous les cas, lorsque le cuivre se substitue à l'argent, oujours dans le rapport $\frac{31,75}{108}$, le zinc à l'argent dans le rapport $\frac{32,5}{108}$, etc.

nombres qui expriment ces rapports sont appelés *nombres proportionnels.* ır obtenir les nombres désignés sous le nom d'*équivalents,* en partant de ces rts, il suffit de se donner arbitrairement la valeur de l'équivalent d'un simple.

a pris d'abord l'équivalent de l'oxygène = 100, mais cette convention avait nvénient de conduire à des nombres très élevés pour les équivalents de ins corps simples. Aujourd'hui on a adopté 1 pour l'équivalent de l'hy- ·ne. Il en résulte que les équivalents, dans ce second système, sont 12,5

fois plus petits que dans le premier, car 12,5 est l'équivalent de l'hydrogène par rapport à 100 d'oxygène.

Les premières déterminations exactes des équivalents sont dues à Berzélius. Ayant reconnu que les poids atomiques publiés en 1807 par Dalton n'étaient pas très exacts, il consacra une grande partie de sa longue carrière scientifique à la détermination des équivalents des différents corps, et publia, en 1817, une *table des poids atomiques des différents corps simples et composés offrant de l'importance pour l'étude de la chimie minérale*, contenant les poids atomiques pour environ 2000 corps simples et composés, déduits de ses propres expériences.

Berzélius employait surtout les méthodes suivantes.

1° Oxydation d'un poids rigoureusement déterminé d'un métal. On a donc ainsi, par synthèse, la composition de l'oxyde.

2° Réduction d'un oxyde par un courant d'hydrogène. Cette méthode donne, par analyse, la composition de l'oxyde.

3° Analyse d'un sel, lorsqu'on est dans l'impossibilité de réduire l'oxyde ou de se procurer le métal dans un état de pureté satisfaisante.

Depuis Berzélius un grand nombre de chimistes se sont occupés de la détermination des équivalents. Marignac, Dumas, Erdmann et Marchand, Pelouze, Stas perfectionnèrent successivement les méthodes de Berzélius, et atteignirent un plus grand degré de précision.

Le tableau suivant donnent les principales déterminations effectuées en vue de la recherche des équivalents, les nombres actuellement adoptés et le nom des expérimentateurs.

DÉTERMINATION DES ÉQUIVALENTS CHIMIQUES (1)

s 'ps 's	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
ium	Analyse de l'alun	Berzélius	13,68	13,75	27,5
	Décomposition du chlorure d'aluminium par l'azotate d'argent.	Dumas	13,744		
ıine	Décomposition du sulfure d'antimoine par l'hydrogène	Schneider	120,3	122	122
	Décomposition du chlorure d'antimoine par l'azotate d'argent	Dumas	122		
	Id.	Cooke	122		
	Id.	Kessler	122,3		
ıt	Analyse du chlorure d'argent. Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium. Analyse du chlorate d'argent	Marignac	107,92	108	108
	Analyse de l'oxalate et de l'acétate d'argent	Maumené	108,105		
	Transformation de l'argent en chlorure. Précipitation de l'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique	Stas	107,943		
ic	Analyse de l'acide arsénieux	Berzélius	75,2	75	75
	Décomposition du chlorure d'arsenic par l'azotate d'argent	Pelouze	75		
	Id.	Dumas	74,95		
e	Analyse de l'azotate de plomb	Svanberg	13,95	14	14
	Synthèse de l'azotate d'argent. Décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par un sel d'argent. Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium	Marignac	14,02		
	Mêmes méthodes que les précédentes	Stas	14,04		
ım	Décomposition du chlorure de baryum par l'azotate d'argent	Pelouze	68,64	68,5	137
	Id.	Marignac	68,54		
	Id.	Dumas	68,5		
	Décomposition du chlorure de baryum par l'acide sulfurique	Struve	68,13		
ıth	Oxydation du métal par l'acide azotique	Logerhjelm	212,86	210	210
	Id.	Schneider	208		
	Décomposition du chlorure de bismuth par l'azotate d'argent	Dumas	210		

·yclopédie chimique de Frémy. Tome II.

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Bore Bo.	Combustion du bore dans l'oxygène......................... Décomposition du chlorure de bore par l'azotate d'argent.....	Gay-Lussac et Thénard H. Ste-Claire Deville et Wöhler..	10,89 11,04	11	11
Brome Br.	Transformation du bromure d'argent en chlorure............... Id. Synthèse du bromure d'argent... Décomposition de l'azotate d'argent par le bromure de potassium....................... Analyse du bromate de potasse.. Synthèse du bromure d'argent... Analyse du bromate d'argent ...	Berzélius .. Dumas..... Marignac.. Stas........	78,26 80,02 79,95 79,95	80	80
Cadmium Cd.	Analyse de l'oxyde.............. Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.............	Stromeyer. Dumas.....	55,7 56	56	112
Calcium Ca.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent............. Analyse du carbonate de chaux.. Transformation de la chaux en sulfate....................... Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent............. Id.	Berzélius .. Erdmann et Marchand. Berzélius .. Marignac.. Dumas.....	20,16 20 20,13 20,10 20	20	40
Carbone C.	Combustion du carbone dans l'oxygène...................... Id. Transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique...	Dumas et Stas...... Erdmann et Marchand. Stas........	6 6 6,003	6	12
Cérium Ce.	Décomposition du sulfate de cérium par le chlorure de baryum. Analyse du sulfate de cérium.... Id.	Marignac.. Bunsen.... Wolff......	47,26 46,1 45,66	6	92
Cæsium Cs.	Précipitation du chlorure par l'azotate d'argent................ Analyse du chlorure............ Précipitation du chlorure par l'azotate d'argent.............	Bunsen et Kirchhoff. Johson et Allen. Bunsen....	123,35 133,03 133	133	133
Chlore Cl.	Calcination du chlorate de potasse.......................... Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium......................... Analyse du chlorure d'argent et du chlorate d'argent........... Réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène............... Décomposition du chlorate de potasse par la chaleur........... Transformation de l'argent en chlorure......................	Marignac... Maumené.. Dumas.....	35,456 35,378 35,5	35,5	35,5

NOMS s corps imples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
hlore Cl.	Transformation de l'argent en chlorure	Laurent	35,5	35,5	35,5
	Id. Précipitation de l'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique. Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium. Décomposition du chlorate d'argent et du chlorate de potasse.	Stas	35,46		
hrome Cr.	Analyse de l'acétate de protoxyde de chrome	Peligot	26,28	26,3	52,6
	Décomposition du chromate d'argent par l'acide chlorhydrique.	Berlin	26,3		
Cobalt Co.	Précipitation du chlorure par l'azotate d'argent	Rothoff	29,6	29,5	59
	Id.	Dumas	29,5		
	Hydrogène dégagé par l'acide chlorhydrique sur le métal	Russell	29,35		
Cuivre Cu.	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène	Berzélius	31,66	31,75	63,5
	Id.	Erdmann et Marchand.	31,73		
idyme Di.	Décomposition du sulfate par le chlorure de baryum	Marignac	49,6	48	96
	Analyse du sulfate		48		
	Transformation de l'oxyde en sulfate	Clève	49		
rbium Er.	Transformation de l'oxyde en sulfate	Bahr et Bunsen	56,3	56,3	112,6
	Id.	Clève et Hœglund	56,85		
Étain Sn.	Transformation du métal en acide stannique	Berzélius	58,32	59	118
	Id.	Mulder	58,06		
	Id. Décomposition du bichlorure d'étain par l'azotate d'argent	Dumas	59,03 / 59,04		
Fer Fe.	Transformation du métal en oxyde	Berzélius	27,136	28	
	Id. Réduction de l'oxyde par l'hydrogène	Svanberg et Norlin	27,938 / 28,047		
	Transformation du métal en oxyde	Berzélius	28,025		
	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène	Erdmann et Marchand.	28		
	Transformation du métal en oxyde	Maumené	28		
	Décomposition du protochlorure de fer par l'azotate d'argent	Dumas	28		
Fluor Fl.	Transformation du fluorure de calcium en sulfate de chaux	Berzélius	18,85	19	19
	Id.	Louyet	19,99		
	Transformation du fluorure de potassium en sulfate de potasse	Frémy	18,85		
	Id.	Dumas	19		

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Gallium Ga.	Calcination de l'alun gallo-ammoniacal........................	Lecoq de Boisbaudran.....	35,016	34,935	69,87
	Transformation du métal en oxyde		34,849		
Glucinium Gl.	Analyse du chlorure............	Awdejew..	4,65	4,65	9,3
	Analyse de l'oxalate double de glucine et d'ammoniaque......	Debray....	4,61		
Hydrogène H.	Synthèse de l'eau................	Berzélius et Dulong..		1	1
	Id.	Dumas....			
	Id.	Erdmann et Marchand.			
Indium In.	Transformation du métal en oxyde	Reich et Reichter.	37,2	37,8	75,6
	Décomposition par le métal du chloroaurate de soude.........	Winkler...	37,8		
	Transformation du métal en oxyde				
Iode I.	Transformation de l'iodure d'argent en chlorure..............	Berzélius..	126,26	127	127
	Synthèse de l'iodure d'argent....	Marignac..	126,840		
	Décomposition de l'azotate d'argent par l'iodure de potassium.		126,847		
	Transformation de l'iodure d'argent en chlorure..............	Dumas.....	127,0		
	Synthèse de l'iodure d'argent et décomposition par la chaleur de l'iodate d'argent...............	Stas......	126,857		
Iridium Ir.	Analyse du chlorure double d'iridium et de potassium..........	Berzélius..	98,57	98,5	197
	Analyse des chloriridiates de potassium et d'ammonium.......	Seubert....	96,61		
Lanthane La.	Précipitation du sulfate par le chlorure de baryum...........	Marignac..	47,0	46,8	93 6
	Décomposition du sulfate par la chaleur.......................	Zschiesche.	45,09		
	Transformation de l'oxyde en sulfate..........................	Clève.......	46,4		
Lithium Li.	Précipitation du sulfate par le chlorure de baryum..........	Berzélius..	6,6	7	7
	Transformation du carbonate en sulfate.........................	Troost.....	6,5		
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.............	Mallet......	6,35		
Magnésium Mg.	Transformation de l'oxyde en sulfate..........................	Berzélius...	12,62	12	24
	Précipitation du sulfate par le chlorure de baryum............	Scheerer...	12,11		
	Analyse de l'oxalate de magnésie.	Svanberg et Nordenfeld.	12,36		
	Analyse du carbonate de magnésie...........................	Marchand et Scheerer.	12,25		
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent..............	Dumas....	12		

ıs ɔrps ɔles	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
anèse ı.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.............	Berzélius ..	27,57	27,5	55
	Id.	Dumas.....	27,5		
ure ;.	Analyse de l'oxyde de mercure...	Erdmann et Marchand.	100,05	100	200
	Id.	Millon	100		
ıdène).	Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène............... Décomposition des carbonates alcalins par l'acide molybdique..	Svanberg et Struve...	47,118	48	47,118
	Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène...............	Dumas.....	48		
	Analyse du chlorure de molybdène .... Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène...............	Debray	48	48	96
	Analyse du molybdate d'argent cristallisé .... Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène...............	Rammelsberg ...	48,09		
kel ·	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent...............	Rothoff.....	29,56	29,5	59
	Id.	Dumas.....	29,51		
	Hydrogène dégagé par l'acide chlorhydrique et le métal......	Russel	29,38		
ium ı.	Analyse du chlorure.............	H. Rose....	48,82	47	94
	Décomposition par l'acide sulfurique du fluoxyniobate de potasse.........................	Marignac..	47,00		
r ..	Décomposition du chlorure par le mercure...................... Analyse du chlorure double d'or et de potassium..............	Berzélius ..	98,33	98,5	197
um ;.	Réduction par l'hydrogène du chlorure double d'osmium et de potassium	Berzélius ..	99,395	99,5	199
ène ·	Synthèse de l'eau...............	Berzélius et Dulong...	8,01	8	16
	Id.	Dumas.....	8,00		
	Id.	Erdmann et Marchand.	8		
lium .	Analyse du chlorure double de palladium et de potassium.....	Berzélius ..	53,187	53,25	106,5
ıhore ı.	Décomposition par le phosphore des sels d'or et d'argent.......	Berzélius ..	31,6	31	31
	Décomposition du chlorure de phosphore par l'azotate d'argent.	Pelouze....	32,02		
	Combustion du phosphore rouge dans l'oxygène.................	Schrœtter..	31		
	Décomposition du chlorure de phosphore par l'azotate d'argent.	Dumas.....	31,01		

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Platine Pt.	Analyse du chlorure double de platine et de potassium........	Berzélius ..	98,5	98,5	197
Plomb Pb.	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène........................ Transformation du métal en sulfate.......................	Berzélius ..	103,55	103,5	207
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.............	Dumas.....	103,5		
	Transformation du métal en sulfate..........................	Stas........	103,45		
	Transformation du métal en azotate..........................		103,46		
Potassium K.	Calcination du chlorate de potasse........................ Décomposition du chlorure de potassium par l'azotate d'argent.	Marignac..	39,11	39,1	39,1
	Mêmes méthodes que ci-dessus..	Maumené..	39,06		
	Décomposition du chlorure de potassium par l'azotate d'argent.	Stas.	39,13		
Rhodium Rh.	Analyse du chlorure double de rhodium et de potassium......	Berzélius ..	52,15	52,15	104,3
Rubidium Rb.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.............	Bunsen et Kirchhoff.	85,36	85,36	85,36
Ruthénium Ru.	Analyse du chlorure double de ruthénium et de potassium....	Claus	52,15	52,15	104,3
Sélénium Se.	Décomposition du chlorure par l'eau	Berzélius ..	39,67	39,75	79,50
	Transformation du sélénium en acide sélénique................	Mitscherlich.	39,67		
	Oxydation du sélénium par l'acide azotique .... Réduction de l'acide sélénieux par l'acide sulfureux.............. Analyse du sélénite de baryte....	Sace	39,23 39,31		
	Synthèse du chlorure de sélénium.	Dumas.....	39,75		
Silicium Si.	Transformation du silicium en silice..........................	Berzélius...	14,8	14	28
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent..............	Dumas.....	14		
Sodium Na.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.............	Pelouze....	22,97	23	23
	Id.	Dumas.....	23,01		
	Id.	Stas........	23,05		
Soufre S.	Analyse de l'acide sulfurique....	Berzélius ..	16,06	16	32
	Analyse du cinabre.............	Erdmann et Marchand.	16		
	Réduction du sulfate d'argent par l'hydrogène....................	Struve.....	16		
	Transformation de l'argent en sulfure..........................	Dumas.....	16,005		
	Id. Réduction du sulfate d'argent par l'hydrogène....................	Stas........	16,037		

…MS …orps …ples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
…tium	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent..............	Stromeyer.	43,71	43,75	87,5
….	Id.	Pelouze....	43,84		
	Id.	Dumas.....	43,75		
	Id.	Marignac..	43,75		
…tale	Transformation du sulfure en acide tantalique (Ta^2O^5)........	Berzélius..	92,22	91	182
….	Analyse du chlorure de tantale (Acide tantalique = TaO^2)......	H. Rose....	68,8		
	Analyse des fluotantalates de potasse et d'ammoniaque (Acide tantalique = Ta^2O^5)............	Marignac..	91,21		
…ure	Transformation du tellure en acide tellureux....................	Berzélius..	64,14	64	128
….	Analyse du bromure double de tellure et de potassium.........	Hauer.. ...	64		
	Mêmes méthodes que ci-dessus..	Wills.	63,62		
…ium	Décomposition du sulfate par l'azotate de baryte................	Lamy......	204,3	204	204
.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent..............		204,0		
	Analyse de l'iodure de thallium..		203,5		
	Décomposition de l'iodure de thallium par le zinc................	Werther...	204,4		
	Transformation du métal en azotate..........................	Crookes....	204,008		
…bium	Analyses du sulfate, du formiate et de l'acétate. Therbine=TrO.	Delafontaine	40,94	49,5	99
….	Transformation de l'oxyde en sulfate. Therbine = TrO..........	Marignac..	49,5		
…ium	Analyse du sulfate de thorine et du sulfate double de thorine et de potasse..	Berzélius..	119	117	234
….	Id.	Chydenius.	118,32		
	Analyse du sulfate. Thorine = ThO^2.........................	Delafontaine	115,72		
	Id.	Clève.......	116,90		
	Analyse de l'oxalate.............		116,98		
…ne	Analyse du chlorure de titane ...	H. Rose....	24,29	25	50
.	Id.	I. Pierre...	25,18		
	Id.	Demoly....	28		
…tène	Réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène................	Schneider..	92,06	92	184
… W.	Id.	Dumas.....	92		
	Analyse du tungstate de protoxyde de fer.................	Zettnow...	92,038		
	Analyse du tungstate d'argent...		91,924		
…ium	Analyse du chlorure.............	Péligot.....	60	60	120
	Analyse de l'oxalate d'urane......	Ebelmen...	59,43		
	Analyse de l'acétate double d'urane et de soude...............	Wertheim.	59,71		
	Analyse de l'oxalate et de l'acétate d'urane	Peligot.....	60		

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Vanadium Va.	Réduction de l'acide vanadique (VaO^3) par l'hydrogène.........	Berzélius...	68,47	51,4	102,8
	Réduction de l'acide vanadique (Va^2O^3) par l'hydrogène........	Roscoe.....	51,57		
Zinc. Zn.	Oxydation du métal............	Gay-Lussac	32,26	32,5	65
	Id.	Jacquelain.	33,12		
	Analyse de l'oxalate de zinc.....	Favre......	32,99		
	Oxydation du métal.............	Erdmann..	32,53		
Zirconium Zr.	Transformation de l'oxyde en sulfate (Zircone = Zr^2O^3)..........	Berzélius ..	33,51	45	90
	Transformation de l'oxyde en sulfate (Zircone = ZrO^2)...........	Marignac..	45		
Yttrium Yt.	Analyse du sulfate...............	Popp.......	34	30,85	61,7
	Id.	Delafontaine	32		
	Id.	Bahr et Bunsen......	30,85		

Equivalents en volumes. — Si, au lieu de peser les divers équivalents qui se combinent avec le même poids de l'un d'eux, ce qui donne les équivalents en poids, on mesure le volume des divers éléments qui se combine avec le même volume de l'un d'eux dans les mêmes circonstances de température et de pression, on obtient les *équivalents en volumes*.

On trouve ainsi que le volume occupé par :

8 gr. d'oxygène est de		5 lit. 55.
16 gr. de soufre	—	5 lit. 55.
1 gr. d'hydrogène	—	11 lit. 1.
14 gr. d'azote	—	11 lit. 1.
9 gr. de vapeur d'eau		11 lit. 1.
17 gr. d'ammoniaque		22 lit. 2,

etc.

En prenant comme unité de volume, le volume occupé par 8 gr. d'oxygène, les volumes des équivalents en poids des gaz ou des vapeurs seront représentés par les nombres 1 et 2 pour les corps simples, et par 2 et 4 pour les corps composés ; c'est là une conséquence de la loi de Gay-Lussac. Ainsi l'équivalent en volume de l'hydrogène sera $\frac{11,10}{5,55} = 2$, celui de l'oxygène étant pris pour unité.

On peut déterminer l'équivalent en volume d'un corps simple, lorsqu'on connaît son équivalent en poids et sa densité à l'état gazeux.

Soient, en effet, *e* l'équivalent en poids d'un corps simple, *v* son équivalent en volume, *d* sa densité et *e'*, *d'*, *v'* l'équivalent en poids, la densité et l'équivalent en volume d'un autre gaz.

Le rapport des équivalents en poids est égal au poids des équivalents en volumes, ou :

$$\frac{e}{e'} = \frac{v \times d \times a}{v' \times d' \times a'}$$

a représentant le poids d'un litre d'air.

Pour l'hydrogène, $e' = 1$, $v' = 2$, $d' = 0{,}0693$; pour un autre gaz quelconque, on aura donc :

$$\frac{e}{1} = \frac{v \times d}{2 \times 0{,}0693} \qquad \text{d'où } v = \frac{e\,(2 \times 0{,}0693)}{d}$$

On devra toujours obtenir ainsi pour v une valeur simple.

On peut, au moyen de cette formule, calculer la ***densité théorique*** d'un gaz, lorsqu'on connaît son équivalent en poids et son équivalent en volume. En effet, on a:

$$d = 2 \times 0.0693 \times \frac{e}{v}$$

La densité, ainsi calculée, est ordinairement peu différente de la densité déterminée par expérience.

La densité théorique d'un gaz étant une fonction simple de celle de l'hydrogène prise pour unité, il suffit de remplacer dans la formule précédente, 0,0693 par 1 ; il vient :

$$d = \frac{2}{v} \times e$$

La densité par rapport à l'hydrogène est donc égale à l'équivalent en poids multiplié par $\frac{2}{v}$.

Poids atomiques. — En admettant les hypothèses d'Avogadro et d'Ampère, savoir que les volumes égaux des gaz simples renferment le même nombre d'atomes, et que les volumes égaux des gaz composés contiennent le même nombre de molécules, les densités des corps gazeux seront proportionnelles au poids des atomes ou des molécules.

Si 1 représente le poids de 1 volume ou de 1 atome d'hydrogène, les poids des gaz simples, sous le même volume, seront les poids atomiques.

$$\frac{P}{1} = \frac{d}{d'}, \qquad \text{d'où } P = d \times \frac{1}{d'} = d \times \frac{1}{0{,}0693}$$

Si, dans cette formule, nous remplaçons d par la valeur que nous avons trouvée précédemment, il vient :

$$P = 2 \times 0{,}0693 \times \frac{e}{v} \times \frac{1}{0.0693} \qquad \text{ou} \qquad P = \frac{2e}{v}$$

Par conséquent, tous les corps simples dont l'équivalent en volume est égal à 1 auront un ***poids atomique*** double de leur équivalent en poids.

Les corps simples suivants ont leur équivalent et leur poids atomique représentés par le même nombre :

Hydrogène	Phosphore	Cœsium	Erbium
Chlore	Arsenic	Sodium	Yttrium
Brome	Antimoine	Lithium	Argent
Iode	Bore	Thallium	Or.
Fluor	Potassium	Vanadium	
Azote	Rubidium	Bismuth	

Pour les autres corps, le poids atomique est double de l'équivalent.

Le *poids moléculaire* d'un corps simple est le double de son poids atomique ; c'est le poids du gaz sous un volume double de celui qu'occupe un poids d'hydrogène égal à 1. On l'obtiendra en multipliant sa densité de vapeur, prise par rapport à l'air, par $\frac{2}{0.0693} = 28,8$.

La même définition convient également au poids moléculaire d'un corps composé.

C'est Dalton qui a créé le mot de poids atomique ; pour assigner les valeurs de ces poids atomiques, il les rapportait à l'hydrogène, et choisissait, comme tel, le poids du corps simple qui s'unissait à 1 gr. d'hydrogène pour former la combinaison la plus stable. Il trouva ainsi 8 pour l'oxygène, 6 pour le carbone, 4,66 pour l'azote, etc. Davy rejeta l'hypothèse des atomes énoncée par Dalton, et considéra les nombres donnés par ce dernier comme représentant simplement les proportions suivant lesquelles les corps se combinent ou peuvent se remplacer mutuellement.

Berzélius, en se fondant sur les lois de Gay-Lussac, modifia les poids atomiques de Dalton. Il admit que l'eau renfermait deux atomes d'hydrogène pour un d'oxygène, et établit ainsi la distinction entre les poids atomiques et les équivalents. Il supposa que les atomes de certains corps, tels que l'oxygène, le soufre, pouvaient entrer en combinaison directement, tandis que les atomes de l'hydrogène, de l'azote, ne pouvaient se combiner que par groupes de deux. Il fut ainsi conduit à doubler la formule de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque, etc. Les formules de Berzélius correspondent tantôt à 2 volumes, tantôt à 4 volumes de vapeur :

4 vol.	2 vol.
H^2Cl	H^2O
H^2Br^2	H^2S
H^6Az^2	Cl^2O
H^6Ph^2	CO^2

Gmelin fit remarquer que la notion de l'atome double n'avait pas de raison d'être, et donna le nom d'atome à l'atome double ; il revint ainsi aux formules en équivalents, représentant l'eau par HO (H = 1, O = 8).

« Il faut arriver à Gerhardt, dit M. Hanriot, pour voir sortir de l'oubli la loi d'Avogadro, qui servit de base à son système de notation. En admettant ce

ipe que les molécules de tous les corps gazeux occupent 2 volumes, si un › d'hydrogène en occupe 1 ; Gerhardt fit remarquer que, dans les formules ıs les composés organiques, les atomes de carbone et d'oxygène entrent les équivalents pairs ; de même, dans toutes les réactions où il y a mise erté d'eau ou d'acide carbonique, c'est toujours H^2O^2 ou C^2O^4 qui s'élimi- Retournant alors le raisonnement de Gmelin, contre la théorie que celui-ci proposée, il conclut que, si l'oxygène ou le carbone existent toujours par ples de O^2 ou de C^2, c'est que les nombres admis pour C et pour O sont é trop faibles ; il proposa ainsi de doubler les poids atomiques d'un certain re de corps, et, comparant tous les protoxydes à l'eau, il écrivit l'oxyde de ım Ca^2O, l'oxyde de zinc Zn^2O.

:tendant ensuite ces notions aux corps simples eux-mêmes, Gerhardt con- ı les molécules des corps simples comme formées de deux atomes, hypo- déjà admise par Avogadro en 1811, reprise et développée en 1833 par in, qui avait déjà émis l'idée que la molécule de mercure n'était formée 'un seul atome. Si Gerhardt eût connu ce mémoire, il n'eût pas fondé sur ısité de vapeur du mercure sa comparaison entre l'oxyde mercurique et

:n 1849, M. Regnault, s'appuyant sur la loi de Dulong et Petit, fit remar- qu'un certain nombre de ces métaux conduisaient à des nombres moitié de qu'indiquait la théorie, et M. Cannizzaro, s'appuyant sur les belles décou- s de M. Wurtz, relatives aux radicaux diatomiques, admit de même la dia- ité d'un certain nombre de métaux, dont il proposa, en conséquence, de er le poids atomique. C'est ainsi que fut fondé le système des poids atomi- (*Hypothèses actuelles sur la constitution de la matière*).

NOTE A.

EXTRAIT D'UN MÉMOIRE DE GAUDIN INTITULÉ :

ıerches sur la structure intime des corps inorganiques définis, et considérations géné- ur le rôle que jouent leurs dernières particules dans les principaux phénomènes de la ', tels que la conductibilité de l'électricité et de la chaleur, le magnétisme, la réfrac- imple ou double) et la polarisation de la lumière.

première partie de ce mémoire a seule été publiée. Elle est intitulée : *Nouvelle re d'envisager les corps gazeux, avec son application à la détermination du poids rela- atomes* (Annales de chimie, 1833).

our éviter autant que possible la répétition et rendre le langage plus précis, il le de définir les termes dont nous allons nous servir et d'en admettre de nou- :.

ous établirons donc une distinction bien tranchée entre les mots *atomes* et *molé-* et cela avec d'autant plus de raison que, si jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinc-

Jn *atome* sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel tiellement indivisible, tandis qu'une molécule sera un groupe *isolé* d'atomes, en re quelconque et de nature quelconque.

fin d'écarter les périphrases, et au lieu de dire : une molécule composée d'un, de de trois, de quatre, de cinq, de plusieurs atomes, etc., nous ferons suivre le subs-

tantif molécule de l'adjectif monoatomique, biatomique, triatomique, tétratomique, pentatomique, polyatomique, etc.....

« Comme conséquence de la loi de Gay-Lussac, nous poserons en principe, avec M. Ampère, que dans tous les corps gazeux à la même pression et à la même température, les molécules sont sensiblement à la même distance ; remarquons bien que je dis sensiblement, et que j'admets, avec M. Berzélius, une certaine déviation qui ne permet pas d'obtenir immédiatement le vrai poids atomique relatif, pour les autres corps que les gaz permanents et leurs composés, avec quelle précision que la densité de vapeur ait été prise, déviation qui néanmoins peut influer tout au plus sur les dernières décimales, sans jamais pouvoir atteindre les chiffres les plus significatifs.....

« Une molécule de gaz hydrogène, en se combinant avec une molécule de chlore, donne deux molécules de gaz hydrochlorique ; pour que la combinaison se fasse et que les molécules composées observent la même distance que celles des gaz composants (fig. 1) il *faut* et il suffit que chaque molécule composante se divise en deux ;

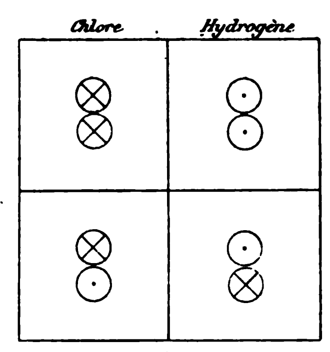


Fig. 1

jusqu'à ce qu'on prouve que ces moitiés de molécules se divisent ultérieurement ; nous les tiendrons pour atomes ; donc les gaz hydrogène, chlore et hydrochlorique sont biatomiques *au moins*.

« Une molécule de gaz oxygène, se combinant à deux molécules de gaz hydrogène, donne deux molécules de vapeur d'eau ; or pour que les molécules de vapeur formée conservent entre elles la même distance que celles des gaz composants, il *faut* et il

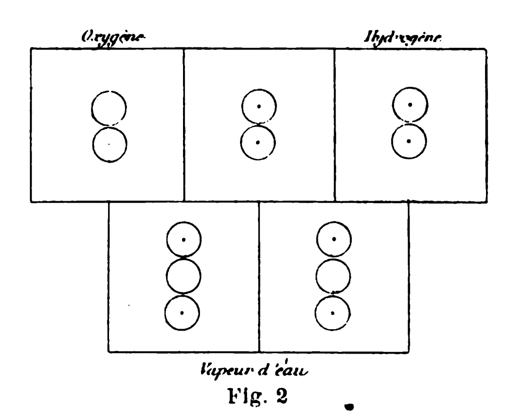


Fig. 2

suffit (fig. 2) que la molécule d'oxygène se partage en deux, et que chaque moitié

s'unir à une molécule biatomique d'oxygène; donc le gaz oxygène est biato- et la vapeur d'eau triatomique.

is molécules de gaz hydrogène, en se combinant à une molécule de gaz azote, ient deux molécules de gaz ammoniac ; pour que cela eut lieu sans déranger l *faudrait* et il suffit (fig. 3) que l'une des molécules d'hydrogène et celle du le se coupassent en deux, et que partie de ces moitiés vînt s'unir à une molé- tomique d'hydrogène ; donc le gaz azote est biatomique, et le gaz ammoniac nique.

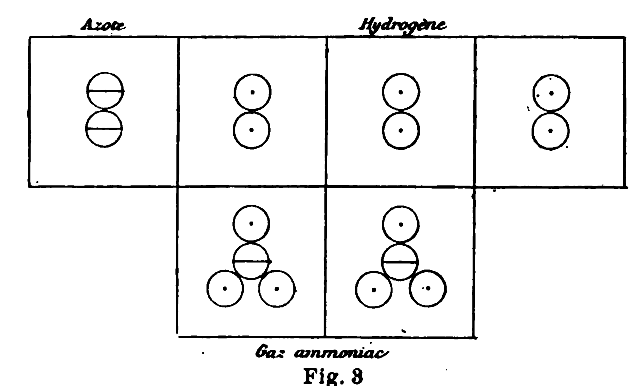


Fig. 3

comparant la densité des vapeurs de brome et d'iode à celle des gaz hydrobro- t hydriodique, on reconnaît que ces vapeurs se combinent avec le gaz hydro- solument comme le chlore; donc enfin les gaz chlore, hydrogène, oxygène et s vapeurs de brome et d'iode sont biatomiques; et puisque leur poids atomique e peut manquer d'être dans le même rapport que leur poids biatomique relatif, it que le poids atomique des corps simples désignés ci-dessus est proportion- densité de leur gaz ou vapeur ; donc en prenant l'oxygène pour 100, ou mieux our unité, on a :

Hydrogène. . . .	0,062398
Azote	0,88518
Oxygène	1,00000
Chlore	2.21326
Brome	4,89153
Iode	7,89750

natomiques admis généralement.

densité de vapeur du mercure, rapporté au gaz oxygène, est de 6,321, comme vons déjà vu ; nous comparons ici une molécule de mercure à une molécule *ue* d'oxygène ; il s'ensuit que le poids de la molécule de mercure, rapporté à d'oxygène, serait le double de ce nombre = 12,642 ; or c'est sensiblement le son atome, car aucun chimiste n'a jamais admis un nombre moitié moindre ; vapeur de mercure est monoatomique, donc ses particules sont des atomes.

volume d'acide carbonique renferme un volume d'oxygène : par suite, une mo- l'acide carbonique renferme deux atomes d'oxygène; personne n'admet- ns ce corps ni plus ni moins de deux atomes d'oxygène pour un atome de car- n est forcé de conclure que le poids atomique du carbone est à celui de l'oxy- omme le poids du carbone contenu est à la moitié de l'oxygène contenu ; soit : $\frac{200,00}{2}$ = 0,76438, l'oxygène étant 1.»

CHAPITRE VI

HYPOTHÈSES SUR LES MODES DE COMBINAISON DES CORPS. — DE L'ATOMICITÉ. — ALLOTROPIE. — ISOMÉRIE. — POLARISATION ROTATOIRE. — DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE.

HYPOTHÈSES SUR LE MODE DE COMBINAISON DES CORPS

Lavoisier admet que lorsqu'un acide se combine à une base, les deux corps se juxtaposent dans la combinaison, en conservant leur premier groupement moléculaire. Ainsi, la combinaison de l'acide carbonique avec la chaux CaO donne un composé, le carbonate de chaux, qui a pour formule $CaO.CO^2$. « Un sel, disait Lavoisier, est un composé formé par l'union d'un oxyde et d'un acide. »

D'après Lavoisier, les réactions d'une base anhydre sur un acide hydraté, ou celle d'un acide anhydre sur une base hydratée doivent s'écrire ainsi :

$$SO^3 . HO + BaO = BaO . SO^3 + HO$$
$$SiO^2 + KO . HO = KO . SiO^2 + HO.$$

Lavoisier considère donc les bases et les acides comme conservant leur constitution première lorsqu'ils entrent en combinaison pour former des sels. seulement l'eau de constitution de l'acide ou de la base se trouve chassée par la combinaison de l'acide avec la base.

Cette manière d'envisager la constitution des sels porte le nom de ***système dualistique***. A ce système, on oppose depuis quelque temps le ***système unitaire***, qui a été surtout formulé par Gerhardt.

En 1815, Davy fit paraître un mémoire sur l'acide iodique, où il émit l'opinion que les propriétés acides de ce corps étaient en rapport avec l'hydrogène qu'il renferme, en ce sens que cet hydrogène peut être remplacé par un métal. « J'ai voulu, dit-il à la fin de son mémoire, faire ressortir le caractère acide de l'oxiodine combiné avec l'eau (acide iodique hydraté), sans appliquer le nom d'acide au composé solide blanc (acide iodique anhydre). Il n'est pas du tout improbable que l'action de l'hydrogène, dans l'eau combinée, est liée aux propriétés acides de ce composé, car cet acide peut être regardé comme une combinaison triple d'iodine (iode), d'hydrogène et d'oxygène, un oxiode d'hydro-

gène (1), et il est possible que l'hydrogène ait la même part dans le caractère de l'acide que le potassium, le sodium ou les bases métalliques dans les oxiodes; et comme l'hydrogène combiné avec l'iodine forme un acide très puissant, et que cet acide resterait en supposant qu'on enlevât tout l'oxygène à l'acide oxiodique, on peut très bien supposer qu'il doit avoir de l'influence dans la production de l'acidité de la nouvelle substance en dissolution dans l'eau. »

Dans un mémoire sur les hyperoxymuriates (chrorates), lu à la société royale de Londres (4 mai 1815). Davy exprime de nouveau la même idée. « Il est probable, dit-il, que l'acide liquide composé de chlore, d'oxygène et d'eau que M. Gay-Lussac appelle acide chlorique, doit son pouvoir acide à la combinaison de l'hydrogène et qu'il est analogue aux autres hyperoxymuriates, qui sont des composés triples de bases inflammables, de chlore et d'oxygène, dans lesquels la base et le chlore déterminent le caractère du composé. Le muriate de potasse (chlorure de potassium) est un corps parfaitement neutre; et il demeure encore neutre par l'addition de six proportions d'oxygène.

« L'acide muriatique (chlore et hydrogène) est un acide puissant, et en admettant les rapports ci-dessus établis, il ne doit pas perdre ses propriétés acides par l'addition de six proportions d'oxygène. »

La pensée de Davy était la suivante : le chlorate de potasse $KOClO^5$ qui est un sel neutre, donne par l'action de la chaleur du chlorure de potassium, qui est encore un sel neutre, et six équivalents d'oxygène :

$$KO\ .\ ClO^5 = KCl + 6\,O.$$

Par conséquent, cela prouve que dans le chlorate de potasse, il n'existe ni acide chlorique ClO^5, ni potasse KO, mais seulement $KClO^6$. Le chlorate de potasse ne renferme donc pas deux constituants immédiats, mais trois éléments qui sont le potassium, le chlore et l'oxygène.

En 1816, Dulong adopta les idées de Davy, et les développa. Il admit que les oxacides hydratés et les acides organiques possédaient une constitution binaire comme les hydracides, et qu'ils pouvaient être considérés comme les hydrures d'un radical composé. Ainsi, il représente l'acide oxalique C^2O^3HO, par la formule C^2O^4H, c'est-à-dire qu'il regarde cet acide comme de l'hydrure d'acide carbonique. Il fait remarquer, en outre, que l'oxalate d'argent (C^2O^3AgO) se dédouble par la calcination, comme s'il avait pour formule C^2O^4Ag, car il dégage de l'acide carbonique et laisse un résidu d'argent métallique.

Liebig, comme nous le verrons plus loin, adopta également les idées de Davy et de Dulong.

Gerhardt, un peu plus tard, généralisa cette théorie et considéra les sels, non plus comme des composés binaires renfermant d'un côté un radical oxygéné, et de l'autre un métal, mais bien comme un groupement unique d'atomes divers, parmi lesquels un ou plusieurs atomes de métaux sont capables d'être échangés contre d'autres atomes métalliques ou contre de l'hydrogène.

(1) Davy avait proposé le nom d'*oxiodes* pour désigner les composés d'oxygène, d'iode et d'une base.

« Comment ces atomes sont-ils groupés dans la molécule du sel ? Gerhardt n'aborde pas cette question, car il ne croit pas qu'on puisse la résoudre. « On admet, disait-il, que les sels renferment tout formés les éléments d'un acide et ceux d'un oxyde, et on fonde cette opinion sur ce fait que beaucoup de sels se forment par l'union directe d'un acide anhydre avec un oxyde. L'argument est mauvais, car rien ne prouve que le groupement atomique des éléments qui s'unissent persiste après la combinaison ; c'est là une pure hypothèse. »

« D'après Gerhardt, l'arrangement qu'affectent les atomes dans un composé complexe est inaccessible à l'expérience et défie le raisonnement. C'est donc une vaine entreprise que de définir les corps d'après leur constitution ; tout ce qu'on peut tenter, c'est de les classer d'après leurs fonctions et leurs métamorphoses. Pour exprimer ces dernières d'une manière correcte, il suffit de représenter la composition des corps par des formules unitaires, rigoureusement comparables et donnant une idée exacte de la grandeur moléculaire. Le mouvement atomique qui détermine les métamorphoses des corps peut alors s'exprimer par des équations, où interviennent de telles formules. » (Wurtz : *Histoire des doctrines chimiques*).

Gerhardt opposa ainsi à la théorie dualistique la théorie unitaire, dans laquelle les combinaisons, au lieu de se faire par addition, se produisent par substitution.

Dans le système de Lavoisier, la réaction de l'acide sulfurique sur la potasse s'écrit ainsi :

$$SO^3 . HO + KO = KO . SO^3 + HO.$$

Dans le système unitaire, cette même réaction se représente de la manière suivante :

$$SO^4 . H + KO = SO^4 . K + HO.$$

Dans cette dernière théorie, on ne considère plus que l'acide sulfurique vient s'ajouter à la potasse pour former le sulfate de potasse, mais qu'il y a substitution, c'est-à-dire remplacement de l'hydrogène par le potassium.

La conséquence de cette manière d'envisager tous les acides comme des hydracides est que, lorsqu'un acide perd son eau, il perd sa qualité d'acide, et que, par conséquent, il faut le désigner d'une autre façon. C'est ce que fit Gerhardt en appelant *anhydrides* les acides anhydres.

Nous ne saurions mieux faire pour résumer les objections faites à la théorie unitaire que de citer l'opinion de M. Frémy :

« Je me suis toujours élevé, dit ce savant chimiste, contre cette expression d'*anhydride*, parce qu'elle est en opposition avec les faits les mieux constatés de la science. Les chimistes savent, en effet, que les acides qui forment avec les bases des sels bien définis, se combinent très bien avec les bases anhydres, lorsqu'ils ont eux-mêmes perdu leur eau de constitution ; et même plusieurs acides anhydres, tel que l'acide carbonique, ne sont pas connus à l'état d'hydrates. Parmi les nombreux acides qui agissent sur les bases, lors même qu'ils sont anhydres, je citerai : l'acide carbonique, l'acide sulfureux, l'acide sulfurique,

l'acide phosphorique, l'acide silicique, l'acide borique, l'acide stannique, l'acide titanique, l'acide tungstique, l'acide molybdique, etc., etc.

« Il me parait donc impossible d'accepter ce principe des anhydrides envisagés comme des corps neutres, qui est en quelque sorte la base de la théorie unitaire, et de considérer les acides comme des hydracides qui forment des sels par voie de substitution; puisque, dans un grand nombre de cas, qu'on peut compter par milliers, les sels se produisent par voie directe d'un acide anhydre sur une base anhydre par voie d'addition, et par conséquent sans substitution d'hydrogène.

« Il existe, en outre, une autre considération très importante qui doit, à mon avis, faire rejeter la théorie unitaire qu'on veut opposer à celle de Lavoisier.

« Les unitaires assimilent l'acide sulfurique hydraté SO^4H au sulfate de potasse SO^4K, en faisant ressortir les rapports de constitution qui existent entre ces deux corps.

« Je crois qu'il n'est pas juste d'assimiler un acide à un sel, et de mettre ainsi ces deux sortes de corps dans le même groupe.

« C'est le contraire qu'il faut faire; les chimistes, en s'appuyant sur des considérations théoriques de première importance et aussi sur de nombreuses applications industrielles, doivent faire ressortir les différences essentielles qui séparent les acides des sels, et faire comprendre qu'avec un sel on ne déterminera jamais les réactions que les acides produisent, et cela parce que l'eau n'est pas comparable à une base énergique; en un mot, parce que dans la combinaison d'un acide et d'une base, on constate le *fait capital de la saturation*, ce qui n'arrive pas lorsqu'un acide, comme l'acide sulfurique, est uni à l'eau.

« Toutes les réactions des corps organiques établissent également les différences considérables qui éloignent les acides des bases; l'acide sulfurique modifie la plupart des corps organiques, en les transformant isomériquement, en les deshydratant, en les hydratant ou en les saponifiant; tandis que le sulfate de potasse n'exerce sur les corps organiques aucune action, parce que la combinaison saline, qui n'est en rien comparable à un phénomène d'hydratation, a neutralisé, dans les sels, les propriétés de l'acide et de la base.

« *Ce dédain du phénomène de la saturation d'un acide par une base*, qui est un des faits les plus importants de la chimie et que Lavoisier avait mis en évidence avec tant de raison dans sa théorie, est la plus grande critique que l'on puisse adresser aux partisans de la théorie unitaire appliquée à la constitution des sels.

« En résumé, adoptant de la manière la plus complète les idées et la théorie de Lavoisier, relatives à la constitution des acides hydratés et à la composition des sels, nous admettons :

« Que dans la réaction d'une base anhydre sur un acide hydraté, la base chasse l'eau de l'acide, se met à sa place en saturant l'acide d'une manière plus ou moins complète;

« Que dans la réaction d'un acide anhydre sur une base hydratée, l'acide chasse l'eau de la base et et se met à sa place;

« Que dans la réaction d'un acide anhydre sur une base anhydre, il se produit des sels semblables à ceux qui résultent de l'action mutuelle des bases ou des acides hydratés;

« Que dans les réactions précédentes, il y a juxtaposition des molécules employés, et non substitution. » (*Encyclopédie chimique.* Discours préliminaire).

La notation atomique a adopté les mêmes symboles que la notation en équivalents, seulement, pour le plus grand nombre des éléments, les symboles représentent un poids double de la valeur qu'ils représentent en équivalents. Ainsi S indique 16 de soufre en équivalent, et 32 de soufre en poids atomique. Nous avons donné précédemment les raisons de cette différence, et nous avons indiqué quels sont les corps simples dont l'équivalent est égal au poids atomique.

Les formules des corps composés sont rapportées, d'après la détermination du poids moléculaire, à un même volume :

H^2O , HCl , AzH^3 , etc.

représentent deux volumes (rapportés à $H^2 = 2$ volumes) d'eau, d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque, etc.

Les acides sont représentés par une formule différente de celle employée dans la notation en équivalents: ainsi l'acide sulfurique a pour formule dans la notation en équivalents SO^3HO ; dans la notation atomique, sa formule est SO^4H, parce qu'on ne considère plus cet acide comme une combinaison d'acide anhydre et d'eau.

Gerhardt regardait, comme nous l'avons déjà dit, les acides, les sels et un grand nombre de corps organiques comme constituant des molécules uniques, dans lesquelles certains corps pouvaient être déplacés par voie de substitution, et non par addition. Il envisageait un acide comme un corps hydrogéné, dans lequel l'hydrogène pouvait être remplacé par une quantité équivalente de métal.

Dans cette théorie, l'acide sulfurique étant réprésenté par SO^4H^2
le sulfate acide potasse aura pour formule SO^4HK
et le sufate neutre de potasse SO^4K^2.

Ces formules sont dites *formules unitaires*.

On peut facilement passer des formules en équivalents aux formules atomiques, au moyen d'une table des poids équivalents et des poids atomiques, en se souvenant des règles suivantes :

1° Chaque fois que la formule ou l'équation renferme seulement des éléments qui ont un même poids atomique et un même équivalent, la formule ou l'équation est la même dans les deux notations.

2° Lorsque les corps composés ou les équivalents renferment des éléments dont le poids atomique est double de l'équivalent, les formules ne sont pas changées, mais les formules atomiques représentent un poids double et un volume double, leur volume étant égal à $H^2 = 2$ volumes ; ainsi :

	En équivalents		En poids atomiques	
	Equivalent en poids	Equivalent en volume	Poids atomique	Volume
CO	14	1	28	2
CO^2	22	1	44	2
SO^2	32	1	64	2
SO^3	40	1	80	2

etc....

3° Lorsque les corps renferment deux sortes d'éléments, les uns dont les poids atomiques sont identiques avec les équivalents, et les autres dont les poids atomiques sont doubles, deux cas se présentent :

a. — Si l'équivalent du corps composé ne représente qu'un volume de vapeur (H = 1 étant pris pour unité de volume), on double l'exposant des éléments dont les poids atomiques et les équivalents se confondent. Exemple :

	Equivalents	Poids atomiques
Eau....................	HO	H^2O
Protoxyde d'azote........	AzO	Az^2O
Acide sulfurique.........	$SO^4.H$ ($SO^3.HO$)	$SO^4.H^2$

b. — Si la formule en équivalents correspond à deux volumes de vapeur (H=1 étant pris pour unité de volume), on dédouble l'exposant des éléments dont le poids atomique est double de l'équivalent. Exemple :

	Equivalents	Poids atomiques
Bioxyde d'azote..........	AzO^2	AzO
Acide azotique...........	$AzO^5.HO$ ($AzO^6.H$)	$AzO^3.H$
Gaz des marais..........	C^2H^4	CH^4.

etc....

DE L'ATOMICITÉ

Berzélius, en 1811, énonça la loi suivante :

Dans les sels, il existe toujours un rapport simple et constant entre l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'acide.

Ainsi un acide, l'acide azotique par exemple, en se combinant à des bases renfermant des quantités d'oxygène différentes, telles que la potasse KO et le peroxyde de fer Fe^2O^3, donne des azotates neutres qui ne contiennent pas le même nombre d'équivalents d'acides. L'azotate neutre de potasse a pour formule $KO.AzO^5$, tandis que l'azotate de peroxyde de fer a pour formule $Fe^2O^3(AzO^5)^3$. Par conséquent la potasse ne prenant qu'un seul équivalent d'acide pour former un sel neutre, on peut la considérer comme une base *monacide* ; le peroxyde de fer, au contraire, exigeant pour être entièrement saturé, trois équivalents d'acide, est une base triacide. Ainsi donc, les sels neutres, formés par différentes bases, ne renferment pas toujours le même nombre d'équivalents d'acide ; les bases ont, par conséquent, des capacités de saturation variables ; elles peuvent être *monacides* ou *polyacides*.

Cette loi de Berzélius a établi la polyatomicité des bases.

Graham, en 1835, publia un mémoire célèbre sur la polyatomicité de l'acide phosphorique.

Avant la découverte du célèbre chimiste anglais, on croyait qu'un sel neutre contenant un protoxyde renfermait toujours un équivalent d'acide uni à un équivalent de base. Il démontra que, contrairement à l'opinion répandue à cette épo-

que, les sels fournis par l'acide phosphorique ne sont neutres qu'à condition que 1 équivalent de cet acide soit combiné à 3 équivalents de base; c'est-à-dire qu'ils ont pour formule générale PhO^5.3MO.

Il considéra alors l'acide phosphorique isolé comme un acide triatomique, ayant pour formule PhO^5. 3HO, l'eau jouant dans ce cas, le rôle de base.

Il démontra que cette idée toute nouvelle était parfaitement exacte, en constatant, non seulement que le phosphate de soude PhO^5. 2NaO. 25 HO n'abandonne à 100° que 24 équivalents d'eau, tandis que le 25e équivalent, qui joue le rôle de base, n'est expulsé qu'à une température plus élevée, mais encore qu'il peut être remplacé par un équivalent de base: par l'oxyde d'argent, par exemple.

Il détermina ensuite les formules générales des phosphates dans lesquels l'acide phosphorique est saturé soit par une même base, soit par une base et de l'eau, soit par des bases différentes, et constata que, dans tous les cas, la formule de ces sels est PhO^5. 3MO, l'eau pouvant remplacer 1 ou 2 équivalents de base. L'acide phosphorique est donc *triatomique*.

Si on soumet, ainsi que l'a fait Graham, l'acide phosphorique PhO^5.3HO à la calcination, on lui enlève un équivalent d'eau et on le change en un nouvel acide PhO^5.2HO, auquel on a donné le nom d'acide pyrophosphorique. Cet acide n'est plus triatomique, mais seulement *diatomique*, c'est-à-dire qu'il exige, pour former des sels neutres, deux équivalents de base, de même nature ou de nature différente, l'eau pouvant y remplacer le chiffre un, équivalent de base. Les pyrophosphates ont pour formule générale PhO^5,2MO.

L'acide phosphorique PhO^5.3HO chauffé au rouge abandonne 2 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel acide PhO^5.HO, désigné sous le nom d'acide métaphosphorique; cet acide diffère par ses propriétés des deux précédents et n'exige, pour être saturé, que 1 équivalent de base; il est donc *monoatomique*. Ainsi les acides, comme les bases, peuvent être *monoatomiques* ou *polyatomiques*.

M. Frémy, en 1837, étendit à la Chimie organique les principes découverts par Graham, en étudiant l'action de la chaleur sur l'acide tartrique et sur l'acide paratartrique. Il montra, en effet, que ces deux acides, dont la formule est $C^8H^4O^{10}$.2HO, peuvent perdre sous l'influence de la chaleur, d'abord un demi-équivalent d'eau, puis un équivalent, et, en dernier lieu, leurs deux équivalents d'eau pour se transformer en acides anhydres. Par leur deshydratation, ces acides produisent, comme l'acide phosphorique, des acides dont l'atomicité est variable et représentée par la quantité d'eau qu'ils renferment.

En 1838, Liebig, qui venait de faire l'étude de plusieurs acides organiques, fut amené à développer une théorie des acides polybasiques.

Il montra qu'il existait plusieurs acides organiques qui, à l'exemple de l'acide phosphorique, pouvaient prendre 1, 2, et souvent 3 équivalents de bases. En même temps, Liébig discutait les questions suivantes :

Les oxacides sont-ils des combinaisons de l'acide anhydre avec de l'eau; et les sels, des combinaisons de l'acide anhydre avec un oxyde ? Ou bien, est-il plus exact de représenter tous les acides et tous les sels, comme des combinaisons

d'hydrogène ou d'un métal, avec un élément ou un groupe d'éléments ? Cette dernière manière de voir, qui avait déjà été soutenue par Davy et par Dulong, renversait la théorie de Berzélius, d'après laquelle ces composés étaient divisés en hydracides et oxacides, sels haloïdes et sels amphides.

« L'acide sulfurique hydraté, disait Liebig, est une combinaison d'acide sulfurique et d'eau, susceptible d'être remplacée par des équivalents d'oxyde métallique. La potasse y est-elle substituée ? Nous avons du sulfate de potasse exprimé par la formule $SO^3 + KO$.

« Si nous étendons à l'acide sulfurique l'hypothèse de Davy, l'acide sulfurique hydraté est un hydracide. Il devient une combinaison analogue à l'acide hydrosulfurique, seulement le radical, au lieu d'être du soufre, est une combinaison de soufre et d'oxygène :

$$S + H^2$$
$$SO^4 + H^2$$

« Dans cet acide l'hydrogène est remplacé par des métaux, le sulfate de potasse est $SO^4 + K$. »

Pour sa part, Liebig pensait que l'idée de faire des acides tout simplement des sels d'hydrogène s'appliquait plus spécialement aux composés organiques.

Wurtz, enfin, montra, dans une série de travaux remarquables, que les atomes des corps simples ne sont pas tous semblables, en ce qui concerne leur capacité de combinaisons, et que, sous ce rapport, ils ressemblent aux acides, aux bases et aux corps organiques.

Par conséquent, il y a des dégrés dans la capacité de combinaison des atomes, comme il y en a dans celle des corps composés ; c'est ce qu'il désigna sous le nom de *atomicité des éléments*. Ainsi tel métal ne peut s'unir qu'à un atome de chlore, tandis que d'autres métaux pourront se combiner à deux, trois, quatre atomes de chlore.

M. Kekulé admet que, dans certains cas, l'atomicité d'un élément peut être modifiée par la combinaison de cet élément avec lui-même ; une partie de l'atomicité se trouve ainsi neutralisée ou dissimulée par la réunion de deux atomes du même élément ; c'est ce qui arrive souvent pour le carbone.

Pour déterminer l'atomicité d'un élément, on l'engage dans une combinaison avec un autre élément monoatomique, tel que l'hydrogène ou le chlore. Son atomicité est déterminée alors par le nombre d'éléments monoatomiques qui se combinent avec lui.

Un élément est dit *mono*, *bi*, *triatomique*, etc., selon qu'il peut remplacer 1, 2, 3, etc., atomes, ou se combiner à 1, 2, 3, etc. atomes d'hydrogène ou d'un autre corps monoatomique.

Les corps simples ont été classés suivant leur atomicité dans les groupes suivants :

Corps monoatomiques.

Chlore	Argent	Rubidium
Brome	Lithium	Cœsium.
Iode	Sodium	
Fluor	Potassium	

Corps diatomiques.

Oxygène	Lanthane	Zinc
Soufre	Didyme	Cadmium
Sélénium	Yttrium	Cuivre
Tellure	Erbium	Mercure.
Calcium	Strontium	
Baryum	Magnésium	
Cérium		

Corps triatomiques.

Bore	Thallium
Or	Indium

Corps tétratomiques.

Carbone	Etain	Manganèse	Nickel
Silicium	Thorium	Fer	Plomb
Zirconium	Aluminium	Chrome	Platine
Titane	Glucinium	Cobalt	Palladium.

Corps pentatomiques.

Azote	Arsenic	Bismuth	Tantale	Vanadium
Phosphore	Antimoine	Uranium	Niobium.	

Corps hexatomiques.

Molybdène	Iridium	Rhodium
Tungstène	Osmium	Ruthénium.

« On peut faire et on a fait, dit M. Frémy, (que nous nous plaisons à citer dans ces questions de philosophie chimique) à la théorie de l'atomicité des éléments bien des objections, en lui reprochant surtout son côté conjectural ; mais il serait bien injuste de ne pas reconnaître que cette théorie permet d'expliquer un grand nombre de faits obscurs et qu'elle a été la cause de découvertes très importantes ; elle a rendu compte de certains phénomènes inexpliqués, elle a permis d'en prévoir d'autres.

« Une théorie ne doit donc pas être repoussée lorsqu'on lui doit un résultat scientifique aussi important ; lors même qu'on ne l'admet pas d'une manière absolue, il n'est pas permis aujourd'hui de la passer sous silence et de ne pas la développer dans les cours, mais en faisant bien ressortir tout ce que cette vue théorique présente encore d'incertain.

« Cette nouvelle théorie nous apprend pourquoi des réactions chimiques s'arrêtent à un certain point, et pourquoi d'autres continuent et se complètent. C'est elle qui nous montre dans quel cas les combinaisons seront stables ; ce fait se réalise lorsque les capacités de saturation seront satisfaites, c'est-à-dire lorsqu'on est arrivé à la *saturation des éléments*.

« C'est cette idée féconde de la saturation des éléments dans leurs combinaison qui a permis à M. Cahours, dans un de ses plus importants mémoires, de prévoir les propriétés que présenteront les radicaux organo-métalliques. »

ALLOTROPIE

ertain nombre de corps simples peuvent affecter des aspects très divers, nter dans leurs propriétés physiques fondamentales et dans leur struc- s différences très notables, qui portent même quelquefois sur leurs affini- niques. On dit alors qu'un semblable corps affecte plusieurs *modifications iques*.

e d'allotropie s'est introduite dans la science du jour où Lavoisier dé- que le diamant et le charbon, qui diffèrent entre eux par un si grand : de propriétés, sont identiques cependant quant à leur constitution chi- Mais ce fut Berzélius, qui, en 1841, créa le mot d'allotropie (ἀλλότροπος, de différente) pour désigner les diverses modifications que présentent, outre one, le soufre, le silicium, etc.

orps solides ne sont pas les seuls qui puissent présenter des cas d'allo- ainsi l'oxygène peut, sous certaines influences, se transformer en *ozone*. orps composés peuvent, comme les corps simples, se présenter sous dif- états, que l'on appelle *états isomériques*.

nodifications allotropiques sont fréquentes dans les métalloïdes ; elles res, au contraire, chez les métaux.

rand nombre d'oxydes et de sulfures affectent des états isomériques, lors- es soumet à l'action de la chaleur. Chevreul a donné le nom d'*oxydes cuits* ydes modifiés isomériquement par la chaleur, et qui, après cette transfor- , perdent en partie leur solubilité dans les acides.

quelle est la cause de l'allotropie ?

fait deux hypothèses pour répondre à cette question, lesquelles semblent robables. L'une suppose que les états allotropiques d'un corps simple nt de la combinaison des atomes avec eux-mêmes ; l'autre, que la cha- ue un rôle considérable dans la production de ces états allotropiques.

i MM. Andrews et Soret ont démontré que l'ozone ou oxygène allotropique s dense que l'oxygène ordinaire, et que, lorsqu'on le détruit par la chaleur, me de l'oxygène obtenu est plus considérable que celui de l'ozone d'où il it. Dans ce cas, l'allotropie semble donc être le résultat d'une condensa- s atomes.

qu'un corps passe d'un état allotropique à un autre, ce passage est tou- ccompagné d'un phénomène thermique : Absorption ou dégagement de r.

i la transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique dégage haleur, comme Mitscherlich l'a observé. La transformation de l'aragonite h d'Islande dégage également de la chaleur ; etc. Mais, au contraire, la rmation de l'iodure de mercure rouge en iodure jaune se fait avec absor- le chaleur.

e et Silbermann, au moyen de leur calorimètre, ont déterminé les quan- e chaleur dégagées par la combustion des mêmes corps simples

pris sous leurs différents états isomériques, et ont reconnu ainsi que les quantités de chaleur étaient très différentes. Ils sont donc arrivés à cette conclusion capitale, c'est que les états isomériques d'un même corps simple possèdent des chaleurs de combustion différentes.

MM. Berthelot, Troost et Hautefeuille, Jungfleisch, etc., ont complété les données de Favre et Silbermann.

Le tableau suivant, dû à M. Berthelot, résume les principales observations thermiques concernant l'isomérie.

ÉTATS ISOMÉRIQUES DES CORPS SIMPLES

NOMS	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE
Oxygène changé en ozone 30 = O^3..	24	−14,8
Soufre octaédrique, en soufre insoluble.	16	0,0 à 18° ; < 0 à 112°
Soufre amorphe insoluble, en soufre amorphe soluble	16	+ 0,04
Soufre amorphe soluble, en S. octaédrique	16	− 0,04
Soufre mou, en soufre octaédrique...	16	+ 0,20
Soufre prismatique, en S. octaédrique.	16	+ 0,04
Sélénium vitreux, en Se métallique...	39,5	+ 2,8
Tellure cristallisé en tellure amorphe.	64	+12,1
Phosphore blanc, en P. rouge cristallisé	31	+19,2
Phosphore blanc, en P. rouge amorphe.	31	+20,7 à +9,3 et −1,0 suivant les variétés.
C. amorphe (du charbon de bois), en diamant	6	+ 1,5
Si amorphe, en *Si* cristallisé	28	+ 8,1
Au (précipité du bromure) changé en *Au*, dans l'état physique de l'or précipité du chlorure	98,5	+ 1,6
Fer vers 700°	28	− 0,14
Fer vers 1000° (nouveau changement).	28	− 0,17

La transformation allotropique ou isomérique d'un corps volatil est soumise à des lois analogues à celles de la vaporisation d'un liquide et à la condensation de sa vapeur, ainsi que les expériences de MM. Troost et Hautefeuille l'ont démontré.

Si on introduit dans un tube de verre une certaine quantité de phosphore blanc puisqu'on chauffe, après y avoir fait le vide et l'avoir fermé à la lampe, le phosphore fond d'abord et se vaporise ensuite en partie; le tube renferme donc à la fois du phosphore à l'état liquide et à l'état de vapeur.

Or, le phosphore liquide et le phosphore en vapeur peuvent tous deux donner naissance à du phosphore rouge.

Lorque la température atteint 280°, le phosphore liquide commence à se colorer, et sa transformation en phosphore rouge est d'autant plus rapide que

température se rapproche davantage de 320° ; à cette température, il se solidifie entièrement en phosphore rouge.

Mais il n'en est pas de même pour la vapeur du phosphore, qui remplit le tube et qui possède sa tension maximum. Au-dessus de 280°, une partie de cette vapeur se convertit en phosphore rouge qui se dépose sur les parois du tube, et cette transformation s'arrête dès que la tension, après avoir diminuée peu à peu, par suite du dépôt de phosphore rouge, a atteint une certaine valeur appelée par MM. Troost et Hautefeuille *tension de transformation*, laquelle est inférieure à la tension maximum et qui reste constante pour une même température.

Cette transformation de la vapeur de phosphore en phosphore rouge doit forcément s'arrêter lorsque la tension de transformation h, correspondant à la température t^o, est atteinte. En effet, si on chauffe à t^o du phosphore rouge dans un tube scellé vide d'air, on le voit se transformer en phosphore blanc qui se vaporise, jusqu'au moment où la tension de la vapeur ainsi formée devient égale à la tension de transformation h, qui correspond à cette température t^o.

On voit donc, d'une part, qu'à une température donnée, la vapeur de phosphore se convertit en phosphore rouge, tant que sa tension est supérieure à la tension de transformation qui correspond à cette température, et que, d'autre part, le phosphore rouge à cette même température se change en phosphore blanc tant que la tension de la vapeur de celui-ci est inférieure à la tension de transformation ; lorsqu'elle lui devient égale, il y a équilibre, et la transformation s'arrête. Les deux réactions inverses, qui peuvent avoir lieu à la même température, se limitent mutuellement.

Il y a entre les transformations du phosphore blanc en phosphore rouge, et inversement, des analogies évidentes avec la formation ou la condensation des vapeurs. En effet, un solide ou un liquide se vaporise dans le vide, en absorbant de la chaleur, jusqu'à ce que la vapeur formée ait atteint la tension maximum qui correspond à la température de l'expérience : si la vapeur avait une tension supérieure à cette tension maximum, elle repasserait à l'état solide ou liquide, en dégageant de la chaleur, jusqu'à ce que sa tension soit devenue égale à la tension maximum correspondant à la température de l'expérience.

Tous les corps simples ou composés dont la vapeur peut se transformer en une matière plus condensée, en dégageant une certaine quantité de chaleur, se comportent, dans les mêmes circonstances, comme le phosphore.

ISOMÉRIE

Pendant longtemps on fut persuadé que l'identité de la composition chimique impliquait l'identité des propriétés, aussi croyait-on pouvoir déduire les propriétés chimiques des corps, de la nature et du nombre des atomes qu'ils contiennent. Cependant on avait déjà observé quelques faits qui montraient que la nature des corps chimiques dépendait aussi d'autres conditions encore inconnues.

On savait également que le *spath d'Islande* et *l'aragonite*, identiques quant à leurs propriétés chimiques et à la proportion de leurs molécules élémentaires, car tous deux sont du carbonate neutre de chaux, diffèrent cependant par leur forme cristalline, leur poids spécifique et leurs autres propriétés physiques (dureté.propriétés optiques, etc.). On expliqua d'abord ces dissemblances par la présence d'impuretés, du carbonate de strontiane par exemple dans l'aragonite. Mais Thénard et Biot examinèrent les deux substances avec l'attention la plus scrupuleuse « Non seulement ils se sont assurés qu'elles sont composées de chaux et d'acide carbonique unis dans les mêmes proportions, mais ils ont aussi constaté l'identité absolue de la chaux et du gaz acide carbonique, dans lesquels chacune d'elles se résout.

« Ils ont été même jusqu'à mesurer le pouvoir réfringent du gaz extrait des deux minéraux, et celui de la dissolution dans l'acide chlorhydrique de la chaux extrait de part et d'autre, après avoir amené les liqueurs au même degré de concentration. Tous leurs essais ont donné les mêmes résultats, soit qu'ils aient été faits avec l'aragonite, soit qu'ils l'aient été avec le spath calcaire. » (Dumas). Ce fait était alors inexplicable, puisque l'on faisait dépendre la forme cristalline et les propriétés physique de la constitution atomique : on s'en tira en admettant que la composition des corps ne détermine que leurs propriétés chimiques, qui, en effet, dans ces deux minéraux, ne présentent pas de différence sensible. Mais des faits nouveaux devaient bientôt démontrer l'insuffisance de cètte explication.

En 1825, Faraday constata que le gaz de l'huile, qu'il venait de découvrir, était formé des mêmes éléments, unis dans la même proportion, que le gaz oléfiant.

« Comme les proportions des éléments de cette vapeur, dit Faraday, paraissent être les mêmes que dans le gaz oléfiant, il devenait intéressant de s'assurer si le chlore avait la même action sur elle que sur ce dernier. On a, en conséquence, mêlé le chlore et la vapeur dans une retorte où on avait fait le vide : la combinaison s'est faite rapidement avec dégagement de beaucoup de chaleur, et on a obtenu un liquide ressemblant à l'hydrochlorure de carbone, ou la substance obtenue par le même procédé avec le gaz oléfiant.

« Ce liquide était transparent, sans couleur et plus pesant que l'eau. Il avait la même saveur sucrée, mais accompagnée d'une amertume aromatique très persistante. De plus, il était composé d'à peu près volumes égaux de vapeur et de chlore ; et par conséquent, il ne pouvait être la même substance que l'hydrochlorure de carbone, provenant du gaz oléfiant, puisqu'il contenait deux fois plus d'hydrogène et de carbone. Il fut donc exposé avec un excès de chlore à la lumière solaire : l'action fut lente ; une plus grande quantité de chlore se combina avec le liquide, il se forma de l'acide hydrochlorique, et l'on obtint finalement un fluide visqueux composé de chlore, d'hydrogène et de carbone, mais non du chlorure de carbone. C'est un fait remarquable qui sert à montrer que, quoique les éléments soient les mêmes et dans la même proportion que dans le gaz oléfiant, ils sont dans un état très différent de combinaison. »

Cependant le gaz de l'huile étant deux fois aussi condensé que le gaz oléfiant,

sous le même volume, les propriétés chimiques de ces deux gaz étant à peu près semblables, tandis que leurs points d'ébullition et leur densité de vapeur présentaient seuls des différences notables, cette anomalie parut moins surprenante. Mais de nouveaux faits analogues ne tardèrent pas à être observés soit en chimie minérale, soit en chimie organique.

En 1823, Wœhler découvrit les sels de l'acide cyanique ; leur analyse lui montra qu'ils sont formés, pour un atome de métal, d'un atome de carbone, d'un atome d'azote et d'un atome d'oxygène. Liebig, à la même époque, s'occupant de l'étude des combinaisons explosives, que Howard et Brugnatelli venaient de découvrir en faisant réagir l'alcool éthylique sur les azotates d'argent et de mercure, trouva que les sels formés par l'acide fulminique, auquel étaient dus les propriétés explosives de ces composés, ont la même composition que les cyanates de Wœhler, lesquels sont fixes et inaltérables même par la chaleur.

Berzélius supposa alors qu'il y avait une erreur soit dans les analyses de Liebig, soit dans celles de Wœhler. Liebig analysa le cyanate d'argent, et lui trouva une autre composition que celle qu'avait indiquée Wœhler. Mais celui-ci prouva bientôt que Liebig avait opéré sur du cyanate d'argent impur.

En 1828, Wœhler constata que le cyanate d'ammoniaque dissous dans l'eau se transforme en urée sans changement de composition ; enfin, en 1830, par l'action seule de la chaleur sur l'urée, il obtint un nouvel acide, l'acide cyanurique qui, malgré toute la différence de ses propriétés physiques et chimiques, possède la même composition que les acides fulminique et cyanique. Enfin, Liebig et Wœhler découvrirent peu après, dans un travail en commun, un quatrième corps de composition identique avec les acides cyanique, fulminique et cyanurique, la cyamélide, qui n'est même pas un acide.

« La transformation de l'acide cyanurique en acide cyanique liquide et celle du dernier dans la matière blanche (cyamélide ou acide cyanurique insoluble), ne nous paraissent pas moins remarquable, disent Liebig et Wœhler, que la formation de l'urée du cyanate d'ammoniaque, avec lequel on peut très-bien 'omparer ces métamorphoses.

« Ces trois corps ont tout-à-fait la même composition et des propriétés exèmement différentes, qui ne peuvent être expliquées que par un arrangement fférent de leurs éléments ou de leurs molécules. La facilité avec laquelle on ut changer l'ordre dans lequel ils sont combinés, rend leur production et ir reproduction aisément explicables.

« Nous appelons l'attention particulièrement sur le grand dégagement de leur produit par le changement de l'acide cyanique *liquide* en matière blan- *solide*, qui doit être nécessairement le résultat de ce déplacement. »

Berzélius, dans le courant de ses travaux, avait rencontré fréquemment des s semblables ; ainsi il avait constaté l'existence de deux oxydes d'étain, nt exactement la même composition, mais jouissant de propriétés différen- il connaissait plusieurs acides phosphoriques, doués d'une capacité de sation différente. Enfin, en 1830, il reconnut que l'acide tartrique et l'acide mique possèdent la même composition, le même équivalent, la même caté de satutation, et que ces deux acides fournissent deux séries de sels, qui pondent deux à deux, et dont la composition est exactement la même.

Ce fut à cette occasion que Berzélius sentit la nécessité d'embrasser dans une vue d'ensemble ces faits dont le nombre augmentait chaque année, et de leur donner une dénomination commune.

Il nomma *isomères* (ἰσομερής, composé de parties égales) les corps qui possèdent la même composition et le même équivalent, mais qui offrent des propriétés différentes. Bientôt après, il distingua les corps *polymères* (πολύς, beaucoup, et μερος, parties), qui possèdent la même composition, mais dont les équivalents sont multiples les uns des autres, et les corps *métamères*, doués de la même composition, du même équivalent, mais susceptibles d'être formés par l'union de composés binaires tout différents.

Berzélius expliquait la raison des dissemblances des corps isomères par la disposition différente de leurs atomes élémentaires, dont le nombre et la nature sont d'ailleurs les mêmes.

En 1835, Dumas et Péligot, dans leur étude sur l'esprit de bois, reconnurent que, malgré la différence de composition, les propriétés chimiques de cette substance offrent les plus grandes analogies avec celles de l'alcool ordinaire. Ils obtinrent, en traitant l'esprit de bois par les acides, des éthers, et constatèrent l'isomérie de son éther acétique (acétate de méthyle) avec l'éther formique de l'alcool ordinaire (formiate d'éthyle). Tous deux ont la même densité de vapeur; par l'ébullition avec une solution de potasse, tous deux se décomposent et reproduisent les corps d'où on les a tirés : « Ce fait prouve que les groupes atomiques ou radicaux composés provenant de ces corps ont passé dans les éthers sans subir de transformation. Il devenait dès lors facile de comprendre l'isomérie des deux éthers. En effet, le radical de l'esprit de bois, le méthyle, est moins riche en carbone et en hydrogène que le radical de l'alcool ordinaire, l'éthyle. Par contre, le radical de l'acide acétique possède, en plus que celui de l'acide formique, un nombre d'atomes de ces deux éléments exactement suffisant pour que dans les éthers il y ait compensation et que leur formule soit la même. » (Wislicenus).

Berzélius montra, dans son rapport annuel, toute l'importance de cette découverte. « C'est, disait-il, un exemple frappant d'une modification métamérique, mieux que tout autre peut-être, il prouve à quel point les propriétés chimiques d'un composé dépendent de l'arrangement et de la position relative de ses atomes. » De même que le nombre des substances polymères, celui des métamères augmenta avec le temps.

Aujourd'hui, d'après M. Berthelot, on distingue l'*isomérie chimique*, caractérisée par la diversité permanente des corpe isomères dans leurs combinaisons ou réactions chimiques, et l'*isomérie physique*, laquelle s'évanouit dès que les deux corps isomères traversent une combinaison.

L'isomérie, qui est la plus importante, a été divisée en cinq classes, savoir : la composition équivalente, la polymérie, la métamérie, la kénomérie et l'isomérie proprement dite.

1° Les *compositions équivalentes*, c'est-à-dire les isoméries accidentelles, comprennent les cas où les corps isomères n'offrent entre eux aucune relation générale.

Ainsi l'aldéhyde............	$C^4 H^4 O^2$
l'éther acétique.......	$C^8 H^8 O^4$
l'acide butyrique......	$C^8 H^8 O^4$
l'acide oxycaproïque...	$C^{12} H^{12} O^6$
la monovalérine......	$C^{16} H^{16} O^8$.

n'ont d'autres caractère commun que l'identité de leur composition.

2° La *polymérie* n'est qu'un cas particulier de la combinaison chimique : c'est la combinaison d'une molécule d'un corps avec une autre molécule du même corps.

Ainsi, par exemple, l'amylène $C^{10} H^{10}$ présente la propriété de se transformer en diamylène $(C^{10} H^{10})^2$.

En tant que combinaison chimique, la production de la polymérie est accompagnée par un dégagement de chaleur, avec une élévation du point d'ébullition, un accroissement de la densité à l'état liquide, etc.; tous effets corrélatifs avec la condensation moléculaire. Au contraire, la chaleur spécifique demeure sensiblement constante, précisément comme la chaleur spécifique de deux composants d'une combinaison quelconque.

3° La *métamérie* est l'isomérie des corps formés par addition ou substitution, en vertu d'arrangements différents de plusieurs générateurs ; lesquels peuvent être d'ailleurs soit les mêmes, soit distincts, pour les divers corps métamères comparés entre eux.

Les corps métamères se partagent en quatre groupes distincts suivant qu'ils ont été obtenus :

a Par la réaction de corps différents, modifiés sensiblement :

Ainsi l'esprit de bois a pour formule $C^2 H^4 O^2$.

C'est un alcool. Formons son éther acétique. Pour représenter la réaction, il suffit d'ajouter la formule de l'acide à celle de l'alcool, en éliminant deux équivalents d'eau :

$$C^2 H^4 O^2 + C^4 H^4 O^4 - H^2 O^2 = C^6 H^6 O^4.$$

L'éther méthyacétique a donc pour formule :

$$C^6 H^6 O^4.$$

Or, si l'on combine l'alcool ordinaire $C^4 H^6 O^2$, lequel renferme $C^2 H^2$ de plus que l'alcool méthylique, avec l'acide formique $C^2 H^2 O^4$, lequel renferme $C^2 H^2$ de moins que l'acide acétique, on obtient l'éther éthylformique :

$$C^4 H^6 O^2 + C^2 H^2 O^4 - H^2 O^2 = C^6 H^6 O^4.$$

L'éther éthylformique a donc pour formule $C^6 H^6 O^4$. C'est précisément la même formule que celle de l'éther méthylacétique.

Ces deux éthers ont non-seulement la même formule, mais ils présentent les analogies de propriétés physiques les plus frappantes.

b Par la réaction de corps différents, modifiés diversement :

Comme exemple, on peut citer : l'acide éthylcarbonique, formé par la réaction de l'acide carbonique sur l'alcool, en présence des alcalis :

$$C^2 O^4 + C^4 H^6 O^2 = C^6 H^6 O^6$$

et l'acide lactique, formé par l'union de l'acide formique naissant avec l'aldéhyde :

$$C^2 H^2 O^4 + C^4 H^4 O^2 = C^6 H^6 O^6$$

Les cas de ce genre sont peu nombreux :

c Par la réaction des mêmes corps, modifiés semblablement, mais dans un ordre différent :

Prenons trois générateurs, dit M. Berthelot.

L'alcool ordinaire.......	$C^4 H^6 O^2$
L'ammoniaque..........	$Az H^3$
et l'acide oxalique.	$C^4 H^2 O^8$.

Suivant l'ordre dans lequel nous combinerons ces trois corps, nous obtiendrons deux combinaisons très différentes, savoir :

L'éther oxamique et l'acide éthylamminoxalique.

Combinons d'abord l'ammoniaque avec l'acide oxalique, nous obtiendrons l'acide oxamique :

$$Az H^3 + C^4 H^2 O^8 - H^2 O^2 = C^4 H^3 Az O^6$$

et cet acide, uni à son tour avec l'alcool, engendre l'éther oxamique ;

$$C^4 H^3 Az O^6 + C^4 H^6 O^2 - H^2 O^2 = C^8 H^7 Az O^6.$$

L'éther oxamique a été découvert par M. Dumas, et désigné d'abord sous le nom d'oxaméthane : sa constitution a été controversée et est demeurée obscure pendant quelques années. Mais M. Balard, en découvrant l'acide oxamique, a éclairé la nature véritable de l'oxaméthane. Il a prouvé, en effet, que ce composé, réputé anomal, n'était autre que l'éther régulier du nouvel acide.

C'est ce que montre précisément les formules ci-dessus.

Suivons maintenant un ordre différent pour réunir les mêmes générateurs.

Combinons d'abord l'alcool avec l'ammoniaque, de manière à obtenir l'éthylammine.

$$Az H^3 + C^4 H^6 O^2 - H^2 O^2 = C^4 H^7 Az.$$

Ensuite nous combinerons ce produit avec l'acide oxalique : en séparant de l'eau, nous obtiendrons l'acide éthylamminoxalique : composé isomérique avec l'éther oxamique.

$$C^4 H^2 O^8 + C^4 H^7 Az - H^2 O^2 = C^8 H^7 Az O^6$$

Voilà deux substances qui possèdent les mêmes générateurs, réunis avec séparation du même nombre d'équivalents d'eau. Ces deux substances ont la même composition et la même formule, mais elles ont des propriétés très différentes.

d Par la réaction des mêmes corps modifiés diversement, mais de façon à obtenir un résultat semblable.

Soit, dit encore M. Berthelot, le carbure d'hydrogène $C^{10}H^{12}$, c'est-à-dire l'hydrure d'amylène. Nous pouvons obtenir au moyen de ce corps deux alcools amyliques isomériques, tous deux représentés par la formule $C^{10}H^{12}O^2$.

Ces alcools sont distincts, parce qu'ils sont obtenus en vertu de réactions différentes : l'un d'eux, en effet, est engendré par une substitution simple, tandis

e l'autre est produit par une élimination, suivie d'une addition, le résultat ìnitif étant le même quant aux formules.

)éveloppons ces deux modes de génération des alcools isomériques.

.e carbure $C^{10}H^{12}$ peut être attaqué par le chlore, avec substitution de chlore hydrogène. de facon à obtenir le composé $C^{10}H^{11}Cl$, c'est-à-dire $C^{10}H^{10}(HCl)$. st un éther amylchlorhydrique.

:n faisant réagir cet éther sur l'acétate de potasse, on peut remplacer l'acide orhydrique par l'acide acétique. $C^{10}H^{10}(HCl)$ devient alors $C^{10}H^{10}(C^4H^4O)^4$. :nfin l'action d'un alcali élimine l'acide acétique, et le remplace par les élénts de l'eau : ce qui fournit en définitive l'alcool amylique ordinaire $H^{10}(H^2O^2)$.

)'après la manière dont il a été formé, ce corps dérive de l'hydrure d'amye, en vertu d'une substitution de l'hydrogène par les éléments de l'eau : $H^{10}(H^2)$ étant devenu $C^{10}H^{10}(H^2O^2)$.

)r ce même carbure peut être modifié tout autrement. En effet, on peut lui r deux équivalents d'hydrogène, sans rien mettre à la place : on obtient ainsi nylène :

$$C^{10}H^{12} - H^2 = C^{10}H^{10}.$$

'renons maintenant cet amylène, et,suivant une méthode générale découverte M. Berthelot, chauffons-le à 100° avec de l'acide chlorhydrique très conıtré, nous obtiendrons un éther amylchlorhydrique, ou chlorhydrate d'amye :

$$C^{10}H^{10} + HCl = C^{10}H^{11}Cl.$$

Si maintenant on remplace, dans le nouveau composé, l'acide chlorhydrique r les éléments de l'eau, on obtient un hydrate d'amylène. Ce corps est un ritable alcool, car il se combine avec l'acide benzoïque et forme un éther ıylbenzoïque ; il s'unit avec l'acide acétique et forme un éther amylacétie, etc.

Mais ce chlorhydrate et cet hydrate ne sont pas identiques avec l'alcool amyue ordinaire, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer. Ils s'en distinent parce qu'ils présentent une tendance bien plus marquée que l'alcool amyue ordinaire à reproduire l'amylène, dans diverses réactions observées par Wurtz, qui a découvert ce cas d'isomérie remarquable.

!° *La kénomérie.* — M. Berthelot désigne sous le nom de *kénomérie* les corps mères formés par élimination, au moyen de générateurs différents ou idenues.

Ainsi, par exemple, l'alcool, $C^4H^6O^2$, d'une part, peut perdre 2 équivalents ydrogène et se changer en aldéhyde $C^4H^4O^2$; le glycol $C^4H^6O^4$, d'autre part, ıt perdre 2 équivalents d'eau et se changer en éther glycolique, lequel est résenté par la même formule que l'aldéhyde $C^4H^4O^2$.

.'éther glycolique et l'aldéhyde sont isomères ; leur composition est la même, is leurs propriétés physiques et chimiques diffèrent extrêmement. Voilà un très net de kénomérie.

;° *L'isomérie proprement dite.* — Elle est définie, dit M. Berthelot, par la diver-

sité dans l'arrangement intérieur de la molécule prise dans son ensemble, plutôt que par la diversité dans la nature ou l'ordre relatif des générateurs. Cette diversité dans l'arrangement géométrique de l'édifice moléculaire peut être conçue de bien des manières :

Soit à la façon de deux solides analogues, deux octaèdres par exemple, aux sommets desquels les mêmes atomes générateurs se trouveraient distribués, sans que les octaèdres fussent semblables l'un à l'autre ;

Soit à la façon de deux solides semblables, dont les atomes constituants seraient orientés différemment ; comme dans une pile de briques à laquelle on imprimerait une certaine torsion.

On doit encore faire intervenir la notion des mouvements vibratoires et rotatoires des atomes : certains peuvent vibrer d'ensemble dans le même plan que les atomes fondamentaux du système : ou bien, dans un autre plan incliné symétriquement à droite ou à gauche des atomes fondamentaux : tel paraît être le cas des isoméries symétriques qui se traduisent par les pouvoirs rotatoires, celles par exemple des acides tartriques droit, gauche et inactif.

On conçoit également qu'il puisse exister une multitude de corps isomères, de structure atomique pareille, mais différant par l'orientation inégale et dissymétrique des mouvements vibratoires de leurs atomes : ce qui paraît être le cas des camphènes isomères actifs et inactifs sur la lumière polarisée.

POLARISATION ROTATOIRE. DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE

Lorsqu'on fait passer un rayon polarisé à travers un cristal biréfringent à un seul axe, taillé perpendiculairement à cet axe, le rayon est transmis non altéré s'il passe par la normale. Mais un certain nombre de substancesfont exception cette loi, et le plan de polarisation du rayon transmis dévie plus ou moins droite ou à gauche du plan normal. C'est à cet ordre de phénomènes qu'on donné le nom de polarisation rotatoire.

Ainsi, si on reçoit sur un analyseur une onde plane polarisée qui a traversé une lame de quartz suivant son axe, elle donne deux images, ordinaire et extraordinaire, toutes deux colorées de teintes complémentaires très vives. Le quartz exerce donc une action toute spéciale sur le rayon polarisé qu'il transmet ; il fait tourner d'une certaine quantité son plan de polarisation.

C'est Arago, qui, en 1813, découvrit ce phénomène ; mais Biot reconnut bientôt que cette propriété n'appartient pas exclusivement au quartz, car il retrouva dans la plupart des huiles essentielles, dans la vapeur de l'essence de térébenthine, dans les dissolutions de l'acide tartrique, des tartrates, du sucre, des gommes et de la dextrine. Plus tard, Bouchardat la constata dans les alcal organiques ; M. Des Cloizeaux, dans le cinabre; et M. Marbach, dans les cristaux de bromate et de chlorate de soude qui ont la forme cubique. Ainsi cette propriété appartient non seulement à des corps cristallisés, mais encore à des corps amorphes, à des liquides et à des vapeurs.

Dans les corps cristallisés, tels que le quartz, le cinabre, le chlorate et le bromate de soude, l'action rotatoire est due à leur structure cristalline, car, lors-

qu'on les fait dissoudre dans un liquide quelconque, ils perdent cette propriété rotatoire.

Mais elle peut appartenir aussi à la molécule élémentaire d'une substance prise isolément, en dehors de tout phénomène de cristallisation. Les corps dont la molécule présente cette aptitude à faire tourner le plan de polarisation sont nombreux, et, à part un très petit nombre d'exceptions, ce sont les substances organiques qui jouissent du pouvoir rotatoire moléculaire. Ainsi les diverses essences de térébenthine, de citron, de lavande, etc., les acides organiques tels que les acides tartrique, malique, etc., l'amidon, la dextrine et les sucres, les alcaloïdes végétaux, quinine, cinchonine, et enfin plusieurs liquides animaux, manifestent le pouvoir rotatoire. Cependant ces substances ne jouissent de cette propriété qu'à l'état amorphe ou en dissolution ; elles ne la présentent plus à l'état cristallisé.

Deux corps seulement offrent à la fois le pouvoir rotatoire à l'état liquide et à l'état cristallin : le sulfate de strychnine et l'alun d'amylamine.

Biot a démontré : 1° que la rotation du plan de polarisation produite par une lame de quartz perpendiculaire à l'axe est proportionnelle à l'épaisseur ; 2° que certains cristaux font tourner le plan de polarisation vers la droite, d'autres vers la gauche, le rayon étant supposé s'avancer sur l'observateur : les premiers sont appelés *dextrogyres*, les seconds *lævogyres*. Mais, dans tous les cas, une épaisseur constante de quartz, de 1 millimètre par exemple, fait tourner, quel que soit le sens, d'un même nombre de degrés le plan de polarisation d'un rayon simple ; 3° que lorsqu'on superpose plusieurs plaques, les unes taillées dans des cristaux dextrogyres, les autres dans des cristaux lœvogyres, la rotation totale est égale à la *somme algébrique* des rotations particulières à chacune d'elles ; 4° que la rotation produite par une lame de quartz donnée dépend de la réfrangibilité du rayon lumineux que l'on emploie ; elle est à peu près proportionnelle aux carrés des indices de réfraction, ou en raison inverse des carrés des longueurs d'ondulation.

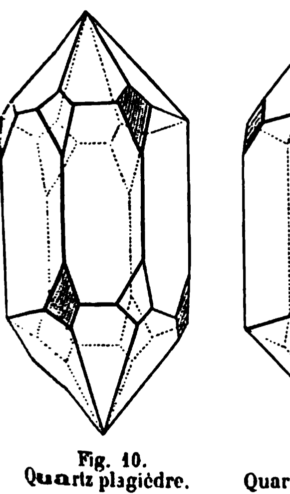


Fig. 10. Quartz plagièdre.

Fig. 11. Quartz rhombifère.

Herschell remarqua, le premier, que le sens de la rotation était déterminé par la position de certaines faces hémiédriques existant dans les cristaux de quartz. Cette substance se rencontre sous forme de prisme hexagonal surmonté d'une pyramide à six faces ; certains échantillons portent des petites facettes, qui coupent les angles quadruples formés par l'intersection de deux faces du prisme avec deux faces de la pyramide. Ces facettes modifient les angles de deux en deux ; quand les angles sont coupés normalement, les facettes ont la forme de rhombes, et le quartz porte le nom de *rhombifère* (fig. 10 et 11), mais

›rsque les troncatures sont obliques, les facettes ont l'apparence de trapèzes à ans très inégaux, et le quartz est dit *plagièdre*. Le sens dans lequel est dévié e plan de polarisation est lié à la position qu'occupent les faces rhombes et plagièdres sur le cristal. Si on place un cristal ainsi modifié devant soi, de façon à ce que le rayon visuel soit dirigé dans le sens de l'axe, on verra les facettes du sommet antérieur s'incliner de gauche à droite dans certains cristaux, et de droite à gauche dans d'autres individus; il y a donc lieu de distinguer des *plagièdres droits* et des *plagièdres gauches*. Les premiers font tourner les plans de polarisation vers la droite, et les seconds vers la gauche, lorsqu'on examine une plaque taillée perpendiculairement à l'axe du cristal.

Cette relation entre l'hémiédrie du cristal de roche et le sens de la rotation était un fait isolé, lorsque M. Pasteur, en 1848, entreprit ses remarquables recherches sur les dissolutions d'acide tartrique et d'autres composés actifs. I découvrit une relation entre le pouvoir rotatoire moléculaire des dissolution actives et l'hémiédrie cristalline de la substance dissoute.

Tous les tartrates dérivent d'un prisme droit ou à peine oblique, dont deu dimensions sont sensiblement égales, la troisième variant seule avec la base chimique. M. Pasteur constata que tous les tartrates sont hémièdres à droite, et qu'ils sont tous dextrogyres.

En 1819, Karstner de Thann découvrit, en extrayant les tartrates de potasse des vins, un acide particulier, analogue à l'acide tartrique avec lequel il est isomère. Cet acide fut nommé acide racémique ou acide paratartarique. Biot reconnut que les paratartrates ne font pas tourner le plan de polarisation, c'est-à-dire qu'ils sont inactifs, et Mitscherlich annonça que le paratartrate de soude et d'ammoniaque est aussi dans ce cas, quoiqu'il ait, avec les tartrates de même base, identité de forme cristalline.

« J'étais élève à l'École normale supérieure, dit M. Pasteur, de 1843 à 1846. Le hasard me fit lire à la bibliothèque de l'École une note du savant chimiste cristallographe Mitscherlich, relative à deux combinaisons salines, le tartrate et le paratartrate de soude et d'ammoniaque. Dans ces deux substances, concluait Mitscherlich à la suite de l'étude approfondie de toutes leurs propriétés, « la nature et le nombre des atomes, leur arrangement et leurs distances sont les mêmes. Cependant le tartrate dévie le plan de la lumière polarisée, et le paratartrate est indifférent. » Je méditai longtemps cette note; elle troublait toutes mes idées d'étudiant; je ne pouvait comprendre que deux substances fussent aussi semblables que le disait Mitscherlich, sans être tout-à-fait identique. Savoir s'étonner à propos est le premier mouvement de l'esprit vers la découverte.

« A peine sorti de l'École normale, je formai le projet de préparer une longue série de cristaux, afin d'en déterminer les formes. Je pensai à l'acide tartrique et à ses combinaisons salines, ainsi qu'à celles de l'acide paratartri par ces deux motifs que les cristaux de tous ces corps sont aussi beaux faciles à obtenir, et, d'autre part, que je pouvais à chaque instant con l'exactitude de mes déterminations en me référant à un mémoire d'un et très précis physicien, M. de Laprovostaye, qui avait publié une étud tallographique étendue sur l'acide tartrique et l'acide paratartrique et le binaisons salines de ces acides. »



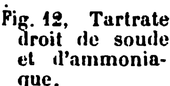

Fig. 12, Tartrate droit de soude et d'ammoniaque.



Fig. 13. Tartrate gauche de soude et d'ammoniaque.

Alors M. Pasteur reconnut que le paratartrate de soude et d'ammoniaque se séparait par la cristallisation en deux sortes de cristaux qui offrent la même forme primitive, mais qui sont inversement hémièdres (fig. 12 et 13) : les uns possèdent l'hémiédrie droite, et les autres l'hémiédrie gauche. Il sépara les deux espèces de cristaux, les fit dissoudre à part, et trouva que ceux qui avaient l'hémiédrie droite étaient dextrogyres, tandis que ceux qui avaient l'hémiédrie gauche étaient lœvogyres. Dissous ensemble, et en même quantité, ils donnèrent un liquide inactif.

M. Pasteur alla plus loin : il chassa la base de ces sels et la remplaça par de la baryte, puis, traitant par de l'acide sulfurique, il isola l'acide tartrique, et obtint un acide dextrogyre avec les cristaux hémiédriques à droite, et un acide lœvogyre avec les cristaux hémiédriques à gauche. Le premier est identique sous tous les rapports avec l'acide tartrique ordinaire ou acide dextrotartrique; l'autre, nommé acide tartrique gauche, ne diffère que par la disposition de sa molécule physique, qui présente la forme symétrique et non superposable du premier. Ces deux acides ont même composition, même densité, même solubilité, même pouvoir rotatoire, sauf le sens, et dispersent de la même manière le plan de polarisation. Le premier acide forme des sels qui font toujours tourner à droite le plan de polarisation ; et le second, des sels qui le font toujours tourner à gauche.

Lorsqu'on mêle les deux acides, on obtient l'acide paratartrique inactif, et il se forme une véritable combinaison chimique, car il y a dégagement sensible de chaleur.

M. Pasteur, indépendamment de toutes ces découvertes, a montré qu'il existe un acide tartrique inactif *per se* et non susceptible de se dédoubler en acides gauche et droit, et a fait, en outre, connaître l'hémiédrie d'une quantité d'autres substances actives, comme l'asparagine, les dérivés maliques, les sels de cinchonine, de morphine, etc.

M. Pasteur a conclu de toutes ses recherches que l'hémiédrie non superposable ou dissymétrie moléculaire indiquait l'existence du pouvoir rotatoire et en fait connaître le sens quand les dissolutions sont formées avec des liquides chimiquement neutres.

L'acide aspartique et l'acide malique tirés de l'acide fumarique, qui est inactif, ne possèdent pas la propriété rotatoire des mêmes acides tirés directement des végétaux, comme l'a montré encore M. Pasteur. Il semblait donc que le pouvoir rotatoire ne put être engendré que sous l'influence de la vie ; mais M. Jungfleisch a formé des acides tartriques actifs, au moyen de substances tirées du règne minéral ; il a donc démontré ainsi que le pouvoir rotatoire n'était pas caractéristique des substances élaborées par les êtres organisés.

CHAPITRE VII

L'AFFINITÉ CHIMIQUE

Guyton-Morveau donne de l'affinité la définition suivante :

« On nomme ainsi en chimie la force avec laquelle des corps de nature différente tendent à s'unir. Ce terme qui, dans le sens propre et originel, n'indique qu'une liaison voisine de la parenté, qui, dans le sens figuré, ne s'applique guère qu'à des rapports moraux ou métaphysiques, est aujourd'hui l'expression d'une action purement physique.

« Le mot *affinité*, dit Dumas, dans le sens que lui donnent les chimistes, n'a plus la même signification que dans le langage ordinaire. Dans la langue générale, il signifie *parenté par alliance*, et dans un sens figuré *ressemblance* ; c'est un rapport de convenance qui établit une liaison entre certains corps, ou un rapport de similitude qui conduit à classer ensemble les êtres entre lesquels il existe. Si j'appliquais en chimie cette manière d'entendre le mot *affinité*, je pourrais dire, par exemple, que le chlore, le brome et l'iode ont entre eux une grande affinité. Or on sait bien qu'au contraire, ces trois corps ont très peu d'affinité les uns pour les autres, dans l'acception que nous donnons à ce mot. L'affinité des chimistes n'est donc pas du tout la même que l'affinité ordinaire du langage commun. Cela n'est point particulier à la langue française. Dans les autres langues, les deux acceptions de ce mot *affinité* se retrouvent également réunies dans un même terme. Ainsi le mot *Verwandschaft* en allemand, le mot *Fraendskap* en suédois, le mot *affinity* en anglais, ont les deux significations sur lesquelles je viens d'insister. Il en est de même en d'autres langues. »

Albert-le-Grand (né en 1193), employa l'un des premiers le mot *affinité* dans le sens qu'y attachent aujourd'hui les chimistes. « Le soufre, dit il, noircit l'argent et brûle en général les métaux, à cause de l'affinité naturelle qu'il a pour eux (propter affinitatem naturæ metalla adurit) » (*De rebus metallicis*, Rouen, 1476).

Dans un ouvrage de Barchusen, intitulé *Pyrosophia* et publié en 1698, l'on trouve le mot *affinité* pris dans l'acception du langage ordinaire. Il dit, en voulant rendre compte de la difficulté d'obtenir les principes chimiques dans toute leur pureté. « *Arctam enim atque reciprocam inter se habent affinitatem* », et

un peu plus loin, en parlant de l'effervescence des alcalis avec les acides : « *Sic et motus violentus sit a conjunctione acidi atque* alkali *ab amicis quam arctissime sibi cognatis, qui sertum eam ob causam tam velocissime* extradradunt..... *ut eo ad invicem congredi, combinandi scilicet causâ,* possent. » (*Pyros.* liv. I, chap. 3).

Bœrhaave (1) dans son *Traité de chimie*, redonna au mot affinité le sens qu'il a maintenant en chimie. Son ouvrage est écrit en latin, et le mot *affinitas*, comme le remarque Dumas, a dû être traduit dans chaque langue, comme s'il eût conservé sa signification ordinaire : ce qui est vraisemblablement la cause de la différence qui existe dans tous les pays entre l'acception usuelle de ce mot et son acception en chimie.

Avant l'introduction du mot affinité dans la science, les physiciens s'étaient fait déjà des idées particulières, plus ou moins justes, sur la tendance qu'ont certains corps à se combiner entre eux.

Boyle regardait les corps comme constitués par des particules très petites, et considérait les phénomènes de combinaison et de décomposition comme étant dus à l'attraction mutuelle de ces particules.

Avant lui, et encore quelques temps après lui, on croyait que les combinaisons ne pouvaient s'opérer qu'entre des corps similaires, et qu'il y avait un principe semblable caché dans toutes les substances susceptibles de se combiner entre elles ; ainsi, par exemple, le soufre ne pouvait s'unir aux métaux, que parce que ceux-ci contenaient du soufre. Cette idée disparut peu à peu et fut remplacée par celle de Boyle.

Becher, contemporain du chimiste anglais, dit encore que *les corps saisissent plus volontiers leurs semblables.*

D'autres supposaient qu'il existait dans les dissolvants des pointes plus ou moins fines, plus ou moins raides, disposées ainsi mécaniquement à s'engaîner dans les pores de certains corps. Ainsi Lémery explique l'effervescence qui se produit lorsqu'on verse un acide sur un alcali par la pénétration des pointes de l'acide dans la substance de l'alcali. Dans les symboles alchimiques, un cercle dont la circonférence est hérissée de pointes servait à désigner le vinaigre ; c'est là très certainement l'origine de l'explication métaphysique des combinaisons au moyen des pointes.

Newton (2), qui s'était beaucoup occupé de chimie, résume ainsi ce qu'il pensait des phénomènes chimiques :

« Les petites particules des corps n'ont-elles pas certaines vertus, puissances

(1) « Voici comment s'exprime Bœrhaave : « Particulæ solventes et solutæ se affinitate suæ « naturæ colligunt in corpora homogenea. » Il ajoute un peu plus loin : « Non igitur hic etiam « actiones mechanicæ, non propulsiones violentæ, non inimicitiæ cogitandæ, sed amicitia, si « amor dicendus copulæ cupido. » (Elem. Chem. part II, de Menstruis).

(2) Les détails des expériences de chimie de Newton sont malheureusement perdus. Newton ayant laissé par mégarde un flambeau allumé sur son bureau, sortit pendant quelques instants ; pendant son absence, un petit chien qu'il aimait beaucoup, appelé *Diamant*, renversa le flambeau, et tous les papiers qui se trouvaient sur le bureau furent brûlés. C'étaient précisément ceux qui contenaient les résultats de ses expériences de chimie. Biot croit que l'intelligence de Newton reçut une véritable atteinte de ce coup imprévu.

ou forces, au moyen desquelles elles agissent à certaines distances, non seulement sur les rayons de la lumière, pour les réfléchir, les rompre, les infléchir, mais encore les unes sur les autres ? C'est une chose connue que les corps agissent les uns sur les autres par les attractions de la gravité, du magnétisme, de l'électricité. Ces exemples qui nous montrent l'ordre et les procédés que suit la nature, nous montrent aussi qu'il peut y avoir d'autres puissances attractives.

« Ce que j'appelle attraction peut être produit par impulsion ou par d'autres moyens qui nous sont inconnus. Je n'emploie ce mot *attraction* que pour désigner en général une force quelconque par laquelle les corps tendent réciproquement les uns vers les autres, quelle qu'en soit la cause.

« C'est par l'étude directe des phénomènes de la nature que nous devons apprendre que les corps s'attirent réciproquement, et quelles sont les lois et les propriétés de cette attraction, avant de chercher la cause efficiente qui la produit.

« Les attractions de la gravité, du magnétisme et de l'électricité s'étendent jusqu'à des distances fort sensibles ; aussi tombent-elles sous les sens et la perception même du vulgaire. Mais il peut y avoir d'autres attractions qui s'arrêtent à de si petites distances, qu'elles ont échappé jusqu'ici à toute observation, et peut-être l'attraction électrique peut-elle agir à ces sortes de petites distances, même sans être excitée par le frottement. »

C'est à l'aide de cette attraction que Newton explique certains phénomènes chimiques :

« Si l'acide du vitriol chasse du sel marin ou du nitre les acides qui y sont contenus, c'est qu'il est plus vivement attiré qu'eux par leur alcali fixe, lequel n'étant pas capable de retenir deux acides à la fois, laisse échapper le sien.

« Si la potasse précipite les dissolutions métalliques, c'est que les particules acides sont plus fortement attirées par l'alcali que par le métal.

« Si une dissolution de cuivre dissout le fer et laisse aller le cuivre, si une dissolution d'argent dissout le cuivre et laisse aller l'argent, etc., n'est-ce pas que les particules acides sont plus attirées par le fer que par le cuivre, par le cuivre que par l'argent ?

« Les métaux rongés par un peu d'acide se changent en rouille, terre insipide et qui ne peut être dissoute par l'eau. Cette terre infusée dans un peu plus d'acide devient un sel métallique.

« Certaines pierres dissoutes dans des menstrues convenables deviennent des sels. Tout cela ne montre-t-il pas que les sels sont composés d'une terre sèche et d'un acide aqueux unis ensemble par attraction, et que la partie terreuse ne peut devenir sel si on n'y ajoute une quantité d'acide assez grande pour qu'elle puisse ensuite être dissoute par l'eau ?

« Les plus petites particules de matière peuvent être unies par les plus fortes attractions, et composer des particules plus grosses, dont la force attractive sera moins considérable.

« Plusieurs de ces dernières peuvent s'unir à leur tour et composer des particules plus grosses, dont la force attractive soit encore moins considérable, et ainsi de suite en continuant la série, jusqu'à ce que la progression finisse par

plus grosses particules, d'où dépendent les phénomènes chimiques et les leurs des corps naturels. Jointes ensemble, ces dernières composent enfin les ɔs qui par leur grandeur tombent sous les sens.

Puisque les métaux dissous dans les acides n'attirent à eux qu'une petite :ie de l'acide, il est clair que leur force attractive ne s'étend qu'à de petites ances. Et comme, en algèbre, les quantités négatives commencent là où s'é-ouissent et finissent les positives, de même, en mécanique, la force répulsive commencer à se manifester là où la force attractive vient à cesser.

S'il en est ainsi, la marche de la nature sera simple et toujours conforme à -même. Elle accomplira tous les grands mouvements des corps célestes par raction de gravité qui est mutuelle entre tous les corps, et elle accomplira sque tous les mouvements de leurs particules par une autre force attractive épulsive qui est aussi mutuelle entre les particules.

A l'origine des choses, Dieu forma la matière de telle façon que ses parti-:s primigènes, dont devait sortir par la suite toute nature corporelle, fussent des, fermes, dures, impénétrables et mobiles ; avec telles grandeurs et figu-, et en outre telles propriétés, et tel nombre et en telle proportion qu'il con-ait, à raison de l'espace où elle devaient se mouvoir et de manière qu'elles sent le mieux atteindre les fins pour lesquelles elles étaient formées ».

Nous verrons que ces idées de Newton ont servi de base à la théorie des affi-és de Bergman, de Berthollet, etc.

Mais comment la loi d'attraction qui n'est faite que pour indiquer les rap-rts proportionnels aux distances peut-elle s'appliquer aux affinités qui sup-se le contact ? Comment peut-elle expliquer les phénomènes variés des com-naisons chimiques ?

Voici comment Buffon cherchait à résoudre ces questions :

« Les lois d'affinité par lesquelles les parties constituantes de ces diverses bstances (du règne minéral) se séparent des autres pour se réunir entre elles former des matières homogènes, sont les mêmes que la loi générale par la-elle tous les corps célestes agissent les uns sur les autres ; elles s'exercent ılement et dans les mêmes rapports des masses et des distances : un globule au, de sable ou de métal agit sur un autre globule comme le globe de la terre t sur celui de la lune : et si jusqu'à ce jour on a regardé ces lois d'affinité nme différentes de celles de la pesanteur, c'est faute de les avoir bien con-s, bien saisies, faute d'avoir embrassé cet objet dans toute son étendue. La ıre, qui dans les corps célestes ne fait rien ou presque rien à la loi de l'ac-ı des uns sur les autres, parce que la distance est très grande, fait au con-ire presque tout lorsque la distance est très petite ou nulle. Si la lune et la re, au lieu d'une figure sphérique, avaient toutes deux celle d'un cylindre art, et d'un diamètre égal à celui de leurs sphères, la loi de leur action réci-oque ne serait pas sensiblement altérée par cette différence de figure, parce ıe la distance de toutes les parties de la lune à celles de la terre n'aurait aussi ıe très peu variée ; mais si ces mêmes globes devenaient des cylindres très endus et voisins l'un de l'autre, la loi de l'action réciproque de ces deux corps araîtrait fort différente, parce que la distance de chacune de leurs parties entre

elles, et relativement aux parties de l'autre, aurait prodigieusement changée; ainsi, dès que la figure entre comme élément dans la distance, la loi paraît varier, quoiqu'au fond elle soit toujours la même.

« D'après ce principe, l'esprit humain peut encore faire un pas, et pénétrer plus avant dans le sein de la nature : nous ignorons quelle est la figure des parties constituantes des corps ; l'eau, l'air, la terre, les métaux, toutes les matières homogènes sont certainement composées de parties élémentaires semblables entre elles, mais dont la forme est inconnue ; nos neveux pourront, à l'aide du calcul, s'ouvrir ce nouveau champ de connaissances, et savoir à peu près de quelle figure sont les éléments des corps ; ils partiront du principe que nous venons d'établir, ils le prendront pour base : *toute matière s'attire en raison inverse du carré de la distance, et cette loi générale ne paraît varier dans les attractions particulières que par l'effet de la figure des parties constituantes de chaque substance : parce que chaque figure entre comme élément dans la distance.* Lorsqu'ils auront donc acquis par des expériences réitérées, la connaissance de la loi d'attraction d'une substance particulière, ils pourront trouver par le calcul la figure de ses parties constituantes.

« Pour le faire mieux sentir, supposons, par exemple, qu'en mettant du vif-argent sur un plan parfaitement poli, on reconnaisse par des expériences que le métal fluide s'attire toujours en raison inverse du cube de la distance, il faudra chercher, par des règles de fausse position, quelle est la figure qui donne cette expression ; et cette figure sera celle des parties constituantes du vif-argent ; si l'on trouvait par ces expériences que ce métal s'attire en raison inverse du quarré de la distance, il serait démontré que ses parties constituantes sont sphériques, puisque la sphère est la seule figure qui donne cette loi, et qu'à quelque distance que l'on se place des globes, la loi de leur attraction est toujours la même.

« Newton a bien soupçonné que les affinités chymiques, qui ne sont autre chose que les attractions particulières dont nous venons de parler, se faisaient par des lois assez semblables à celles de la gravitation ; mais il ne paraît pas avoir vu que toutes ces lois particulières n'étaient que de simples modifications de la loi générale, et qu'elles n'en paraissaient différentes que parce qu'à une très petite distance la figure des atomes qui s'attirent, fait autant et plus que la masse pour l'expression de la loi, cette figure entrant alors pour beaucoup dans l'élément de la distance ».

Lavoisier admettait simplement l'attraction chimique ou l'affinité sans en rechercher ni la nature, ni les causes ; toutes ses expériences avaient pour but d'apprécier, la balance à la main, les variations de poids que subit la matière dans ses changements d'état ; il attachait également une grande importance aux mesures calorimétriques ! et, quoique regardant à tort la chaleur comme un fluide, c'est lui qui le premier a fait sentir toute son importance en chimie.

Mais revenons à Boerhaave, afin de mieux apprécier l'idée qu'il se faisait de l'affinité.

« Si donc, dit-il, il nous est permis de raisonner ici par analogie, il semble que tout ce que nous connaissons jusqu'à présent de l'action des menstrues,

cède de ce que leurs parties cherchent plutôt à s'unir avec les parties qu'elles ɾent dissoudre, qu'à les fuir ou les repousser. Ainsi, il ne faut pas avoir re- rs ici à des actions mécaniques, ou à des propulsions violentes, ou à quel- antipathie naturelle, mais plutôt à une espèce d'amitié, si l'on peut donner ıom à une tendance à l'union. Je conviens que c'est là une idée assez para- ale ; mais qu'on réfléchisse sur ce qui se passe dans toute solution violente ; itation, l'effervescence, le sifflement, le bruit ne dure que jusqu'à ce que :es les parties du dissolvant aient embrassé toutes celles du corps à dissou- : dès le moment qu'elles sont unies, la tranquillité revient. Si l'on en veut un nple qu'on jette un petit morceau de fer dans de l'esprit de nitre ; aussitôt ɾerra des bulles se former, et s'élever jusqu'au haut du vase ; toute la liqueur . en mouvement et en ébullition ; elle produira du bruit, et il en sortira une ée presque enflammée. Mais tout cela ne durera qu'aussi longtemps qu'il y ı quelque particule saline du nitre qui ne sera pas encore étroitement unie : quelque particule de fer. Dès que cette union sera complète, alors tout se ettra en repos, et l'acide se trouvera si étroitement joint avec le fer, qu'il ne ı presque pas possible de l'en séparer. »

umas a commenté éloquemment ce passage de Boerhaave. « Boerhaave, en stant d'une manière spéciale sur ces circonstances, cherche, par diverses res, à faire entendre sa pensée. Si le fer, dit-il, entre dans la menstrue, et y reste, c'est qu'il se passe entre eux quelque chose qui est plutôt de l'amour de la haine « *Magis ex amore quam odio* ». Pour Boerhaave, l'affinité n'est s une ressemblance, c'est une aptitude des corps à s'unir, qui nécessite au traire une dissemblance de nature. Il compare cette union à un mariage. ıs l'action de l'esprit de nitre sur le fer, il voit des noces qui se célèbrent, l faut convenir qu'il y a quelque vérité dans cette comparaison poétique. Il ient à plusieurs reprises sur ce sujet. Ces idées le frappent beaucoup, il in- e : « Je vous prie, dit-il, mes chers auditeurs, recueillez avec soin mes paro- Ce que j'avance est bien digne de votre attention, et mérite de rester dans re souvenir. Un menstrue agit en désagrégeant les corps solides : mais encore : fois, quand leurs particules sont séparées, disjointes, il les maintient en dis- ıtion. Or comment cela se ferait-il, si le menstrue et le corps à dissoudre ne rouvaient combinés après la réaction par une *affinité* propre qui les réunit en corps homogène? »

ᵒœrhaave avait bien vu les deux effets de l'action chimique : la combinaison en est le résultat définitif, et les circonstances qui l'accompagnent ordinaire- nt, telles que la chaleur, le bruit, l'effervescence.

.près avoir attribué à une force spéciale la tendance à s'unir que possèdent corps, on ne tarda pas à s'apercevoir que cette force est variable en intensité ı corps à l'autre. Comme le fait remarquer M. Schulzenberger, les pre- rs essais de comparaison des corps, au point de vue de leur tendance à se ıbiner avec une même substance, remontent à l'époque de Glauber et de ·le.

Dès 1648, Glauber avait rangé les métaux, d'après leur ordre d'affinité pour le mercure, ainsi qu'il suit :

Or, Argent, Cuivre, Fer.

Boyle fait observer que si le cuivre précipite l'argent de ses solutions, celui-ci, à son tour, est précipité par le zinc ou par le fer.

Stahl avait annoncé que les métaux, dans leurs combinaisons avec le soufre, pouvaient se déplacer mutuellement dans un ordre déterminé : le fer déplace le cuivre, celui-ci déplace le plomb, le plomb met en liberté l'argent, l'antimoine enlève le soufre au cinabre. En outre, il classait les métaux d'après leur solubilité dans les acides, (zinc, fer, cuivre, plomb, étain, mercure, argent), et les acides d'après leur affinité pour les alcalis, en faisant remarquer que l'acide vitriolique met en liberté l'acide nitrique, et que ce dernier déplace l'acide muriatique du sel marin.

Ce fut Geoffroy, membre de l'Académie des Sciences, qui, en 1718, dressa la première table d'affinité ou, comme il l'appelait, des *différents rapports observés, en chimie, entre différentes substances*, en prenant ce terme de rapport comme synonyme de *convenance*, de *disposition à s'unir*. Si deux substances, disait-il, ayant quelque disposition à se joindre l'une avec l'autre se trouvent unies entre elles, et s'il en survient une troisième ayant plus de rapport avec l'une des deux premières que celle qui s'y trouve déjà unie, elle fait lâcher prise à celle-ci.

La table de Geoffroy contient 16 colonnes ; en voici un exemple :

Acides en général	Acide vitriolique	Acide nitrique	Acide muriatique	Soufre
Alcali fixe. Alcali volatil. Terres absorbantes. Métaux.	Alcali fixe. Alcali volatil. Terres absorbantes. Fer. Cuivre. Argent.	Fer. Cuivre. Plomb. Mercure. Argent.	Etain. Antimoine. Cuivre. Plomb. Argent. Mercure. Or.	Alcali fixe. Fer. Cuivre. Plomb. Argent. Antimoine. Mercure. Or.
Alcali fixe	**Alcali volatil**	**Terres absorbantes**	**Métaux**	**Mercure**
Acide vitriolique. Acide nitrique. Acide muriatique. Vinaigre. Soufre.			Acide muriatique. Acide vitriolique. Acide nitrique. Soufre.	Or. Argent. Plomb. Cuivre. Zinc. Antimoine.

La première colonne indique l'ordre des affinités générales des corps pour les acides ; la seconde colonne, l'ordre des affinités des différents corps pour l'acide vitriolique, etc.

Dans la première colonne, par exemple, on trouve classés en dernier les métaux ; cela veut dire que si à une dissolution d'un sel métallique, on ajoute une terre, et on doit entendre par ce mot terre surtout la magnésie, le sel se décomposera, et l'oxyde métallique se précipitera. L'alcali volatil étant placé dans la première colonne avant les terres, cela indique que si l'on vient à ajouter de l'ammoniaque à la dissolution d'un sel terreux, l'alcali déplacera la terre, et celle-ci se précipitera, etc.

Nous trouvons dans la *Philosophie chimique* de Dumas une juste appréciation du travail de Geoffroy, que nous nous faisons un plaisir de rapporter ici textuellement :

« Cette table d'affinité exprimait donc des faits certains : elle avait pourtant son danger, que vous allez comprendre tout à l'heure ; mais ce n'est pas là ce qui frappa les contemporains de Geoffroy. Quand elle fut présentée à l'Académie, on ne peut pas dire qu'elle y fut bien venue. L'idée de *force* était à cette époque énergiquement repoussée de la chimie : on ne voulait pas en entendre parler. Aussi la Notice dont le travail de Geoffroy fut l'objet est-elle écrite avec la plus grande réserve. L'historien de l'Académie remarque qu'il est bien difficile d'expliquer l'action chimique, et, par exemple, les précipitations métalliques. Pourquoi le cuivre est-il séparé de l'acide sulfurique par le fer ? C'est une affaire de convenance plus grande, dit-il ; et les sympathies, les attractions conviendraient bien ici, si les sympathies, les attractions étaient quelque chose. Puis écoutez-le en 1731. Geoffroy était mort ; il était chargé de son éloge ; il pouvait parler avec plus de franchise des tables d'affinité : il n'avait plus à craindre d'affliger son collègue. Voilà ce qu'il en dit : « Il donna (Geoffroy), en 1718, un *système singulier* et une table d'affinités chimiques. Ces affinités firent de la peine à quelques-uns qui craignirent que ce ne fussent des *attractions déguisées*, d'autant plus dangereuses, que d'habiles gens ont déjà su leur donner des formes séduisantes. Mais enfin on reconnut qu'on pouvait passer par-dessus ce scrupule.

« Des attractions déguisées ! C'est là ce qui effraye les contemporains de Geoffroy à la lecture de son Mémoire. Ils ont presque envie de se soulever contre ces affinités, dans la crainte qu'elles ne cachent des attractions ! Ce n'est qu'avec peine et après y avoir mûrement réfléchi qu'ils consentent à passer par-dessus cette grave difficulté.

« Vous entendez là le cri d'alarme de la mauvaise physique du temps ; mais vous n'y trouvez rien qui décèle le danger réel de la table d'affinité de Geoffroy. Le véritable défaut et les inconvénients de son système ne furent sentis que longtemps après.

« Considérées en elles-mêmes, rien de mieux que des séries linéaires exprimant l'ordre des affinités basé sur l'observation. Ce sont des manières de représenter les résultats de l'expérience qui peuvent avoir une utilité incontestable. Mais là ne s'arrêtaient pas les prétentions de l'auteur : il s'imaginait que les

rapports exprimés par sa table, et qui étaient vrais pour les circonstances dans lesquelles il avait opéré, représentaient des faits absolus. Il se croyait donc en droit de prédire en toute occasion l'action réciproque des corps compris dans sa table; chose impossible, puisque cette action varie avec des circonstances physiques, dont il n'avait pas tenu compte. Ainsi, il confond, les faits observés à sec avec ceux qui s'opèrent sous l'influence de l'eau ; cependant les résultats peuvent être inverses.

« Supposons, par exemple, qu'il ait admis, sur la foi de sa table, que le carbonate d'ammoniaque et le sulfate de chaux doivent se décomposer mutuellement. Cela est vrai, si l'on prend les deux sels en dissolution pour les faire réagir l'un sur l'autre ; mais prenez-les à l'état solide, mettez-les dans une cornue, et essayez si la chaleur déterminera entre eux une réaction. Comme vous le savez parfaitement, il ne s'en produira aucune : le carbonate d'ammoniaque se volatilisera, et le sulfate de chaux restera intact. Si même, au contraire, vous faisiez chauffer ensemble le sulfate d'ammoniaque et le carbonate de chaux qui se forment, quand on mêle les dissolutions de sulfate de chaux et de carbonate d'ammoniaque, vous détermineriez une réaction inverse, et les deux sels primitifs se reproduiraient.

« Les prétentions de Geoffroy étaient donc beaucoup trop élevées, et les applications qu'il voulait faire de sa table étaient inexactes. On ne s'aperçut pas de la fausseté du principe qui lui servait de base ; on s'attacha seulement à ses conséquences, qui ne pouvaient manquer de faire une vive sensation. Figurez-vous effectivement une voix qui s'élève pour annoncer que les observations confuses et si nombreuses déjà connues peuvent se rattacher l'une à l'autre par un lien qui n'avait pas encore été aperçu. Représentez-vous un chimiste qui vient dire : Parmi les phénomènes chimiques que vous voyez produire dans les cours, qui se passent dans vos laboratoires ou dont la nature vous rend témoins, il en est une multitude dont une table unique peut vous donner la clé sur le champ. C'est là ce que signifiait le mémoire de Geoffroy, et vous comprenez quel mouvement il dut exciter. Aussi, dès que cette table eût été répandue parmi les chimistes, chacun d'eux voulut faire la sienne. Les uns y mettaient un plus grand nombre de colonnes, les autres moins. Tel y faisait figurer des centaines de corps ; tel autre voulait en avoir davantage encore. »

Grosse (1730), Gellert (1730), Limbourg (1758), Marcher (1762), De Fourcy (1773), Demarchy (1774), Erxelben et Weigel (1775), Bergman (1775), Guyton-Morveau (1777), Wenzel (1777), Wiegleb (1781), publièrent, à tour de rôle, des tables d'affinités plus complètes que celle de Geoffroy.

Gellert, dans sa table, renversa, on ne sait trop pourquoi, l'ordre adopté par Geoffroy, en plaçant le plus près les substances qui ont le moins d'affinité, et éloignant celles qui ont le plus de tendance à s'unir.

Baron, qui n'était pas partisan du système des affinités, avait appelé, dans les notes qu'il ajouta à la chimie de Lémery, les chimistes qui passaient leur temps à dresser ces tableaux, des *faiseurs de tables*. Cette expression émut profondément Macquer, qui lui répondit vertement dans son *Dictionnaire de chimie* (Voir le mot *affinité* de la 2e édition du *Dict. de chimie* de Macquer).

En 1773, Baumé distingua nettement, le premier, les rapports d'affinité par voie humide de ceux par voie sèche : « Les différentes tables des rapports, publiées jusqu'à présent, dit-il, n'indiquent point si les affinités qu'on y expose, ont lieu par la voie sèche ou par la voie humide. Comme j'ai observé que les résultats ne sont pas toujours les mêmes, je propose deux tables des rapports : l'une indique l'ordre des affinités des corps par la *voie humide*, et la seconde indique le même ordre des affinités par la *voie sèche* : ce sont les seules manières d'opérer dans la chimie. Je pense qu'au moyen de ces deux tables, on peut établir les affinités avec plus d'ordre, d'exactitude et de précision, qu'on n'a pu le faire jusqu'à présent. Les affinités établies sous ces deux points de vue, sont plus méthodiques et plus conformes aux différentes manières d'opérer. Je ferai remarquer à mesure que les occasions se présenteront, qu'il y a une infinité de circonstances, où des corps qui ont ensemble la plus grande affinité par la voie humide, ne l'ont que très faible par la voie sèche, et *vice-versâ* ; c'est ce qui m'a fait penser que cette table serait extrêmement utile. » (*Traité de chimie expérimentale*, 1773, Tome Ier, p. 22).

Les tables d'affinité de Bergman eurent une grande renommée. Elles se composent de 59 colonnes, indiquant les affinités chimiques ou attractions électives pour 59 corps distincts ; chaque colonne est double, l'une est relative à la *voie humide*, l'autre à la *voie sèche*.

« L'observation nous a fait connaître, dit Bergman, que toutes les substances de la nature, abandonnées à elles-mêmes et placées à des distances convenables, tendent à s'approcher mutuellement, et à entrer en contact les unes avec les autres. Cette tendance est connue depuis longtemps sous le nom d'*attraction*. Je ne me propose pas ici de rechercher la cause de ces phénomènes ; mais il importe de connaître les lois qu'elle suit dans ses opérations, afin de pouvoir la considérer comme une force déterminée, quoique le mécanisme de son action soit encore inconnu.

« L'illustre Newton a clairement démontré que les grands corps de l'univers exercent leurs attractions en raison directe de leurs masses, et en raison inverse du carré de la distance. Mais la tendance à l'union, qui s'observe entre tous les corps voisins, sur la surface de la terre, paraît soumise à des lois très différentes. On peut appeler celle-ci *attraction prochaine*, parce qu'elle n'agit que sur de petites molécules, et qu'elle s'étend à peine au-delà du contact ; et donner le nom d'attraction éloignée à la première, qui exerce son action sur de grandes masses, et dans un espace immense. Je dis que les lois de ces deux espèces d'attraction *paraissent* différentes entre elles, parce que toute la différence ne dépend, peut-être, que des circonstances. En effet, si l'on a égard à la distance immense des corps célestes, on peut négliger leurs diamètres, et les considérer comme des *points gravitants*. Il en est tout autrement des corps qui sont près les uns des autres ; ici la figure et la situation, non seulement du tout, mais même de chaque partie, produisent de grandes variations dans les effets de l'attraction. Ainsi les quantités qu'on peut négliger dans l'attraction éloignée, modifient considérablement les lois de l'attraction prochaine ; d'ailleurs la grande action de notre globe influe continuellement sur ces lois, et les dérange dans tous

les cas. La même force peut donc, suivant les circonstances, produire des effets très différents. Comme nous manquons de moyens pour reconnaître dans chaque cas particulier, la figure et la position des molécules, il ne nous reste plus qu'à déterminer par des expériences exactes et nombreuses, les rapports que les différents corps ont entre eux à l'égard de l'attraction. »

L'affinité élective de Bergman se définit comme les rapports d'affinités de Geoffroy ; elle est révélée par l'action qu'exerce un corps sur une combinaison de deux autres.

« Soit A, dit Bergman, une substance que d'autres substances hétérogènes *a*, *b*, *c*, etc., attirent ; supposons d'ailleurs, que A combiné avec *c* jusqu'au point de saturation, ce que nous désignerons toujours par la réunion de A et de $c = Ac$, tende à s'unir à *b* qu'on lui ajoute, en se séparant de *c* ; on dit alors que A attire plus fortement *b* que *c*, ou que *b* a une attraction élective plus forte que *c*. Supposons enfin que A*b* soit décomposé par l'addition de *a*, que *b* soit rejeté, et que *a* prenne sa place, il s'ensuivra que la force attractive de *a* l'emporte sur celle de *b*, et que la série *a*, *b*, *c*, etc., sera exactement dans l'ordre de l'efficacité des forces attractives de ces trois substances. Plusieurs donnent le nom d'*affinité* à ce que nous avons nommé *attraction*. J'employerai indifféremment ces deux termes par la suite, quoique le premier, comme plus métaphysique, paraisse moins propre dans un ouvrage de physique. »

En outre de l'attraction élective simple, Bergman, le premier, distingua l'attraction élective double, c'est-à-dire la double décomposition.

Avant lui, en effet, on confondait les résultats de l'affinité entre trois substances avec ceux dans lesquels quatre substances se trouvaient en présence, c'est-à-dire les produits des affinités électives simples avec ceux des affinités doubles; et comme ils sont très différents, on tirait de cette circonstance mal comprise une objection contre la théorie de l'affinité. Ainsi, d'après la table de Geoffroy, les alcalis fixes ont plus d'affinité que la chaux pour les acides, puisqu'en effet, ils séparent la chaux du sulfate de chaux.

Cependant, disait-on, si on dissout du carbonate de chaux dans l'acide azotique, et qu'on ajoute une dissolution de sulfate de potasse, le sulfate de chaux se régénère aussitôt ; donc la chaux a plus d'affinité ici pour les acides que les alcalis. Bergman remarque avec raison que les deux circonstancss sont très différentes ; puisque, dans l'une, trois substances seulement sont en présence, tandis que dans l'autre il y en a quatre. Il explique la production du sulfate de chaux dans le mélange de l'azotate de chaux avec le sulfate de potasse, d'après les affinités électives doubles, en concevant que la somme des deux affinités qui tendent à effectuer la décomposition l'emporte sur celles des affinités qui tendent à conserver les deux sels dans leur état actuel.

Voici la marche suivie par Bergman pour composer ses tables d'affinité :

« Supposons que nous ayons à déterminer les attractions respectives des quatre substances différentes *a*, *b*, *c*, *d*, etc., par rapport à une cinquième A.

« *a*) Dissolvons A*d* (c'est-à-dire A combiné avec *d* jusqu'à saturation) dans l'eau distillée, et ajoutons-y peu à peu *c*, qui par lui-même sera soluble dans l'eau, ou tout à fait insoluble. Supposons-le soluble, alors il faut se servir de la

dissolution concentrée, autant qu'il est possible, et la verser goutte à goutte dans la dissolution A*d* ; il arrive souvent qu'elle la trouble tout de suite, et qu'elle y produit un précipité, lequel après avoir été recueilli et bien lavé, présente les propriétés de A*c*, et n'est autre chose que cette nouvelle combinaison ; d'autres fois c'est *d* lui-même devenu libre, et quelquefois enfin c'est un composé de tous les deux, c'est-à-dire de A*c* et de *d*. Il reste ensuite à examiner si une suffisante quantité de *c*, peut chasser en entier *a* de sa première combinaison. En général, on doit bien remarquer ici qu'il est quelquefois nécessaire d'employer une quantité de *c* double, triple, et même dans certains cas quadruple, de celle qui est nécessaire pour saturer A lorsqu'il est libre. Si *c* n'occasionne aucun précipité, même après l'espace de plusieurs heures, alors on fera cristalliser la liqueur par une évaporation spontanée, ou bien on l'évaporera jusqu'à siccité, en évitant soigneusement de donner un trop grand degré de chaleur, de peur qu'il ne trouble les affinités. Ici la connaissance de la saveur des différentes substances, celle de leur solubilité, de leur faculté de s'effleurir et de leurs autres propriétés, de celles même qui paraissent d'ailleurs de peu de conséquence, est d'un grand secours pour juger facilement et sûrement s'il y en a eu décomposition, et de qu'elle espèce elle est. Souvent la substance qui reste libre, que ce soit celle qu'on a ajoutée, ou celle qui a été dégagée, donne beaucoup d'embarras au physicien qui cherche à s'assurer de la nature du nouveau composé, parce qu'elle en masque les véritables propriétés : on doit donc, si cela se peut, l'enlever avec précaution, par le moyen de l'eau ou de l'esprit-de-vin, suivant les circonstances.

« Supposons à présent que *c* soit insoluble dans l'eau, et que ce soit, par exemple, un métal, il faut en plonger une lame bien polie et bien décapée dans la dissolution de A*d*, et observer s'il se dépose quelque chose dessus. Après avoir ainsi plongé plusieurs lames successivement, on parvient enfin à connaître si *d* se sépare en entier, ou seulement en partie. Il arrive souvent, quoique la lame soit limée depuis peu, qu'on n'aperçoit aucune décomposition, à moins qu'il n'y ait un petit excès d'acide dans la dissolution A*d* : il n'est pas même nécessaire, autant que j'ai pu m'en assurer jusqu'à présent, que cet excès provienne d'un acide de même nature que celui du composé A*d*, plutôt que d'un autre.

« Si l'esprit-de-vin très rectifié ne peut dissoudre que l'une ou l'autre des combinaisons A*d* et A*c*, il est presque inutile d'employer l'évaporation, car après avoir laissé reposer le mélange pendant quelques heures, l'esprit-de-vin qu'on ajoute en sépare tout ce qu'il ne peut dissoudre.

« L'odeur indique aussi quelquefois ce qui se passe ; c'est ainsi qu'il est aisé de reconnaître par son moyen le vinaigre, l'acide des fourmis, du sel, du nitre, l'alcali volatil, etc., devenus libres. Le goût instruit pareillement ceux qui ont le palais bien exercé.

« *b)* Il faut ensuite traiter A*d* séparément avec *b*, et *a*, de la même manière que nous l'avons traité avec *c*.

« *c)* Enfin on traitera de même A*c*, A*b*, A*a*, etc., chacun à son tour.

« C'est par un tel examen fait avec l'attention convenable, qu'on parvient enfin à connaître l'ordre des attractions; mais ce travail demande de la part du

chimiste, toute la patience, le soin, l'exactitude, la science et l'habitude dont il est capable.

« Supposons qu'on veuille découvrir l'ordre respectif des cinq substances *a*, *b*, *c*, *d* et *e* par rapport à A : il faudra faire pour cela vingt expériences principales, qui en renferment plusieurs autres chacune. Une série de 10 termes exige 90 expériences; et, en général, soit *n* le nombre des termes de la série, $n \times (n - 1)$ sera celui des expériences.

« *d*) On doit examiner de même par la voie sèche les nouvelles combinaisons de A avec *a*, *b*, *c*, etc., chacune séparément : ces expériences se font dans un creuset chauffé jusqu'à l'incandescence, ou mieux encore si l'on peut, dans une cornue, afin de retenir en même temps ce qui est volatil. »

Voici un exemple des tables de Bergman :

ACIDES

Acide vitriolique.		Acide nitrique.		Acide muriatique.	
Voie humide.	*Voie sèche.*	*Voie humide.*	*Voie sèche.*	*Voie humide.*	*Voie sèche.*
Barote.	Barote.	Barote.	Barote.	Barote	Barote.
Potasse.	Potasse.	Potasse.	Potasse.	Potasse.	Potasse.
Soude.	Soude.	Soude.	Soude.	Soude.	Soude.
Chaux.	Chaux.	Chaux.	Chaux.	Chaux.	Chaux.
Alcali volatil.	Magnésie.	Alcali volatil.	Magnésie.	Alcali volatil.	Magnésie.
Magnésie.	Ch. métalliques.	Magnésie.	Ch. métalliques.	Magnésie.	Ch. métalliques.
Alumine.	Alcali volatil.	Alumine.	Alcali volatil.	Alumine.	Alcali volatil.
Chaux de zinc.	Alumine.	Chaux de zinc.	Alumine.	Chaux de zinc.	Alumine.
— de fer.		— de fer.		— de fer.	
— de manganèse.		— de manganèse.		— de manganèse.	
— de cobalt.		— de cobalt.		— de cobalt.	
— de nickel.		— de nickel.		— de nickel.	
— de plomb.		— de plomb.		— de plomb.	
— d'étain.		— d'étain.		— d'étain.	
— de cuivre.		— de cuivre.		— de cuivre.	
— de bismuth.		— de bismuth.		— de bismuth.	
— d'antimoine.		— de plomb.		— d'antimoine.	
— d'arsenic.		— d'antimoine.		— d'arsenic.	
— de mercure.		— d'arsenic.		— de mercure.	
— d'argent.		— de mercure.		— d'argent.	
— d'or.		— d'argent.		— d'or.	
— de platine.		— d'or.		— de platine.	
Eau.		— de platine.		Eau.	
Esprit-de-vin.		Eau.		Esprit de-vin.	
		Esprit-de-vin.			

CHAUX

Potasse.		Soude.		Alcali volatil	
.	*Voie sèche.*	*Voie humide.*	*Voie sèche.*	*Voie humide.*	*Voie sèche.*
iue.	Ac. phosphorique.	Acide vitriolique.	Ac. phosphorique.	Acide vitriolique.	Acide vitriolique.
	— boracin.	— nitreux.	— boracin.	— nitreux.	— nitreux.
	— arsénical.	— marin.	— arsénical.	— marin.	— marin.
	— tungstique.	— sébacé.	— tungstique.	— sébacé.	— sébacé.
	— vitriolique.	— fluorique.	— vitriolique.	— fluorique.	— fluorique.
ue.	— nitreux.	— phosphorique.	— nitreux.	— phosphorique.	etc.
	— marin.	— oxalin.	— marin.	— oxalin.	
	— sébacé.	— tartareux.	— sébacé.	— tartareux.	
	— fluorique.	— arsénical.	— fluorique.	— arsénical.	
	etc.	etc.	etc.	etc.	

ous ne saurions mieux faire maintenant pour achever de faire connaître le ème des affinités de Bergman, que de rapporter les paroles que Dumas con- e à l'illustre chimiste suédois, dans sa *Philosophie chimique* :

Bergman s'était d'abord adonné à l'étude de l'astronomie. Les idées de ton l'avaient vivement frappé. Rempli d'admiration pour sa découverte des de la gravitation universelle, et pressé par un noble sentiment d'émulation, nbitionna de répandre sur la science des mouvements moléculaires une ière semblable à celle que Newton avait fait briller sur la science qui s'oc- e des mouvements des corps célestes. C'est là l'idée qui l'a toujours dominé : roit que ce fut l'occupation de toute sa vie. Malheureusement il a échoué.

Bergman avait reçu de la nature et de la fortune tout ce qu'il faut pour se er avec succès aux recherches de laboratoire. Homme d'expérience, il a stamment pris dans ses mémoires l'observation pour guide, et l'on pourrait ire que jamais il ne s'en est écarté. Mais lit-on son *Traité des affinités chimi-* ;, on ne peut s'expliquer les fautes qu'il contient, si l'on admet qu'il ait ac- dé à l'observation des faits toute l'importance qu'elle mérite.

Pour Bergman, les affinités sont constantes. Il y a bien, dit-il, quelques gularités ; mais ces cas extraordinaires sont comme les comètes dont on n'a ncore, à défaut d'observation, calculer l'orbite. Il n'hésite pas à prononcer sentence générale, et, d'après lui, on peut prévoir tous les effets par l'affi- , à quelques exceptions près. De là ses tables d'affinités inconcevables dans ravail réfléchi. En voulez-vous quelques exemples? Cherchez l'ordre d'affi- des bases pour l'acide sulfurique ; vous trouverez et vous n'en serez pas ris, la baryte au premier rang, et l'oxyde d'argent se rencontrera dans l'un derniers. Voyez ensuite comment sont classées les bases par rapport à leur ité pour l'acide muriatique ; vous verrez encore la baryte à leur tête, et de d'argent vers la fin. Admettre que, par la voie humide, la baryte et de d'argent se comportent avec l'acide sulfurique de la même manière vec l'acide chlorhydrique ! Il faut le lire pour en être convaincu.

« Cette opinion erronée sur l'affinité de la baryte pour l'acide sulfurique, qui faisait croire que l'action de cette base sur les acides l'emportait sur celle de toute autre base, se conserva longtemps et eut de fâcheuses conséquences, qui firent voir toute l'étendue des abus introduits dans ces sortes de Tables. Pendant notre première Révolution, la soude vint à manquer ; il fallait que la France trouvât dans son sein le moyen de s'en procurer ; il s'agissait donc d'inventer un procédé commode pour en fabriquer. Que fit-on ? On songea tout de suite à décomposer le sel marin par la baryte. On ne voyait dans ce projet qu'une seule difficulté à surmonter, celle d'avoir de la baryte à bon marché. Cependant ce problème finit par être très bien résolu. Une fabrique fut établie à Paris. Déjà elle avait produit quelques centaines de quintaux de cet alcali, qui ne revenait point à un prix trop élevé. Enfin il ne restait plus qu'une petite chose à faire, celle à laquelle on avait le moins songé, parce qu'on la regardait comme la plus facile : il fallait, pour qu'un succès couronnât l'entreprise, décomposer le sel marin par la baryte ; mais il se trouva, malgré les tables d'affinités, que la baryte ne décomposait pas le sel marin.

« Dans l'ouvrage de Bergman, vous ne rencontrerez pas seulement des erreurs de détails, telles que celle dont je viens de vous entretenir, mais aussi des erreurs d'ensemble, de graves erreurs. »

Dans toute décomposition, Kiwran considérait : 1° les forces qui s'opposent à la décomposition, ou qui tendent à conserver les corps dans leur état actuel ; 2° les forces qui tendent à effectuer les décompositions, ou à former de nouveaux composés. Il donna aux premières le nom d'*affinités quiescentes*; et aux dernières, celui d'*affinités divellentes*. Si la somme des affinités divellentes est plus grande que celle des affinités quiescentes, la double décomposition aura lieu.

Kirvan, après avoir déterminé, comme nous l'avons déjà dit (voir *Loi de Wenzel*) les quantités d'acide réel contenues dans les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique ordinaires, ajoute :

« Mais l'objet principal que je me suis proposé depuis peu dans ces recherches, a été de déterminer le degré d'affinité ou d'attraction qui existe entre les acides minéraux et les différentes bases avec lesquelles ils peuvent se combiner; objet de la plus grande importance, puisqu'il doit servir de fondement à la chimie considérée comme science..... La découverte de la quantité d'acide réel existant dans chacun des acides minéraux en liqueur, de la proportion d'acide réel qu'une quantité donnée d'une base exige pour sa saturation, m'a conduit, sans y penser, à une méthode qui me paraît être la véritable pour déterminer, le degré d'attraction de chacun des acides avec les diverses bases auxquelles ils peuvent s'unir ; car il m'était impossible de ne pas remarquer :

1° Que la quantité d'acide réel nécessaire pour saturer un poids donné de chacune des bases, est en raison inverse de l'affinité des bases avec l'acide ;

2° Que la quantité de chacune des bases, nécessaires pour saturer une quantité donnée de chaque acide, est en raison inverse de l'affinité du même acide avec la base.

« C'est ainsi que 100 grains de chacun des acides demandent une plus grande quantité d'alcali fixe pour leur saturation que de terre calcaire; plus de celle-ci

que d'alcali volatil, que de magnésie ; enfin plus de magnésie que d'alumine, comme l'indique la table suivante :

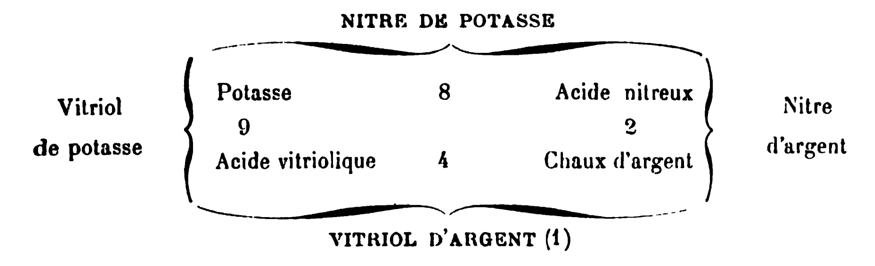
Quantités de bases que 100 grains de chacun des acides minéraux demandent pour leur saturation :

	Potasse	Soude	Chaux	Ammoniaque	Magnésie	Alumine
Acide vitriolique...	215	165	110	90	80	75
Acide nitreux	215	165	96	87	75	65
Acide muriatique..	215	158	89	79	71	55

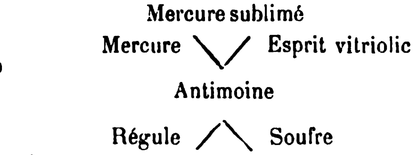
« Comme les rapports de ces nombres se trouvent d'accord avec tout ce que les expériences ordinaires nous apprennent touchant l'affinité des acides avec les bases, on pourra les regarder comme l'expression convenable du degré de cette affinité..... Ainsi l'affinité de l'acide vitriolique avec la potasse, c'est-à-dire, la force avec laquelle ils s'unissent ou tendent à s'unir entre eux, est à l'affinité du même acide avec la chaux :: 215 grains : 110 ; et à celle avec laquelle l'acide nitreux attire la chaux :: 215 grains : 96, etc. »

En 1782, Elliot publia à la suite de ses *Eléments de philosophie naturelle* les tables d'affinité de Bergman, et y ajouta une colonne dans laquelle il exprimait les affinités par des chiffres. « Que l'on suppose, dit Elliot, que la potasse et l'acide vitriolique s'attirent avec une force = 9, que la chaux d'argent et l'acide nitreux s'attirent avec une force = 2; que l'affinité de l'acide nitreux avec la potasse soit = 8, et celle de l'acide vitriolique avec la chaux d'argent = 4. Comme 4 + 8 est plus grand que 9 + 2, la décomposition a lieu, et il se forme deux nouveaux composés, savoir du nitre de potasse et du vitriol d'argent. »

Il indique ces réactions dans le schèma suivant :



(1) Béguin eut le premier l'idée de cette disposition synoptique des parties d'un composé qui passent à une nouvelle combinaison ; dans ses Eléments de chymie (1608), il donne la figure suivante pour montrer l'erreur de ceux qui pensaient que la poudre d'émétique, ou d'algaroth, provenait du mercure, parce qu'on employait, dans sa préparation, le mercure sublimé :



Voici ce qu'il dit à ce sujet :

« Je ne me peux toutefois assez estonner comme plusieurs doctes, mais peu experts, se sont laissés emporter à une opinion de croire que cette poudre émétique provient du mercure su-

On avait espéré, en effet, arriver à traduire les affinités des différents corps en chiffres, en employant la méthode des approximations successives. L'acide sulfurique, déplaçant l'acide azotique de l'azotate de potasse, a plus d'affinité pour cet alcali que l'acide azotique ; on peut donc représenter l'affinité de l'acide sulfurique pour la potasse par le chiffre 9, par exemple, et l'affinité de l'acide azotique pour ce même alcali par le chiffre 8. La potasse, déplaçant l'oxyde d'argent de sa combinaison avec l'acide sulfurique, possède une affinité plus grande pour cet acide que l'oxyde d'argent ; l'affinité de l'oxyde d'argent pour l'acide sulfurique est donc plus petite que 9. Représentons-la par le chiffre 4. L'affinité de l'acide azotique pour l'oxyde d'argent doit être moindre que 8 et que 4 ; en outre, ajoutée à 9, elle doit faire un total inférieur à 8 + 4 ; supposons-là donc égale à 2.

On voit que, par cette méthode, le choix des nombres est de plus en plus restreint et de moins en moins indéterminée, puisqu'il faut que le nombre adopté satisfasse à un grand nombre d'inégalités tirées de toutes les décompositions connues.

Mais malheureusement il arrive souvent que l'affinité d'un corps pour un autre doit être compris, d'après un groupe de réaction, entre 28 et 32 par exemple, tandis qu'un autre groupe de réaction assigne à cette affinité une valeur intermédiaire entre 4 et 11. Il est impossible alors de faire concorder les faits avec la théorie.

La plupart des chimistes de cette époque cherchèrent par différents moyens à exprimer les affinités par des nombres ; ainsi firent Fourcroy et Guyton-Morveau. Voici un tableau dû à Guyton-Morveau :

blimé, et non du régule d'antimoine. Car j'ay assez faict paroistre cy devant à toutes sortes de qualités de personnes, et gens doctes, qui ont honoré mon petit laboratoire de leur présence, et ce par raison fondée sur l'expérience (vu que je n'en admets point d'autre en cet art) que la poudre émétique n'est autre chose que le régule d'antimoine dissous et calciné par l'esprit vitriolic du sublimé, duquel esprit elle retient d'autant plus ou moins qu'elle est beaucoup ou peu lavée...

« C'est pourquoy retournant à mon propos, je dis que l'esprit vitriolic a une extrême sympathie avec les métaux, et d'autant plus ou moins avec les autres minéraux, qu'ils approchent ou qu'ils sont éloignés de la nature métallique. Et parce que le régule d'antimoine approche plus de la nature métallique que le mercure ; voilà pourquoi distillant le mercure sublimé avec l'antimoine, l'esprit vitriolic du sublimé quitte le mercure, et se joint et attache au régule de l'antimoine. Et se sentant pressé et chassé par la chaleur, dissout et calcine le régule, et passe en liqueur gommeuse ou huileuse par le bec de la cornue : et tombant goutte à goutte dans l'eau qui est dans le récipient, l'esprit de vitriol se dissout dans l'eau, et le régule tombe en poudre blanche au fond du récipient. Ceci se reconnait au goût de l'eau, qui est imprégné de l'esprit vitriolic, et à la fusion de la poudre émétique à fort feu de soufflets, laquelle se trouve un vrai régule d'antimoine. D'avantage après que toute la liqueur gommeuse est distillée, ne reste plus dans la cornue que le mercure du sublimé et le soufre de l'antimoine ; parce qu'ils ont une extrême sympathie par ensemble, en donnant feu de suppression, ils se subliment par ensemble au col de la cornue en cinabre. Je conclus donc par ces expériences infaillibles que la poudre émétique n'est autre chose que le régule d'antimoine calciné par l'esprit vitriolic qui est dans le sublimé. »

Table des expressions numériques des affinités de cinq acides et de sept bases, suivant les rapports constants indiqués par les observations les plus familières.

	Acide vitriolique	Acide nitreux	Acide muriatique	Acide acéteux	Acide méphitique
Barote..........	65	62	36	29	14
Potasse.........	62	58	32	26	9
Soude.........	58	50	28	25	8
Chaux..........	54	44	20	19	12
Ammoniac......	46	38	14	20	4
Magnésie.......	50	40	16	17	6
Alumine........	40	36	10	15	2

Cependant toutes ces tentatives échouèrent et tombèrent bientôt dans l'oubli.

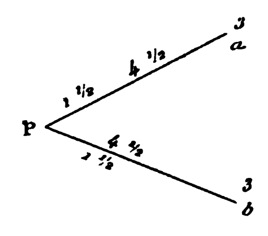
Higgins semble s'être préoccupé beaucoup des forces qui unissent entre eux les atomes, c'est-à-dire de l'affinité. Voici à ce sujet un passage de son ouvrage intitulé *A comparative views of the phlogistic and antiphlogistic théories* (1790), passage traduit par M. Schultzenberger (article *Affinité* du *Dictionnaire de chimie de Wurtz).*

« L'air nitreux, suivant Kirwan, contient 2 parties d'air déphlogistiqué pour 1 d'air phlogistiqué.... Je pense que chaque particule d'air phlogistiqué (azote) est unie à deux particules d'air déphlogistiqué (oxygène), et que ces molécules sont entourées d'une commune atmosphère de calorique.

« Pour mieux faire saisir ma pensée, supposons que P soit une particule ultime d'air phlogistiqué (dans le langage actuel, un atome d'azote) qui attire l'oxygène avec une force égale à 3 ; soit *a* un atome d'oxygène dont l'attraction pour l'azote est supposée aussi égale à 3 ; la force qui les unit est égale à 6.

3 6 3
P ——————— *a*

« Considérons ce nombre comme la valeur maximum de la force qui peut exister entre l'oxygène et l'azote. Supposons maintenant qu'un second atome d'oxygène *b* s'unisse à l'azote, il ne pourra être retenu par une force égale à 6, mais seulement à 4 1/2 ; c'est-à-dire que la force de P, qui est de 3, se divisera également et sera dirigée vers les deux points *a* et *b*, de telle sorte que les atomes P et *a*, *b* seront unis entre eux avec les forces qui leur sont attribuées, *a* et *b* agissant sur P avec leur attraction entière, et P partageant son action entre *a* et *b*. Telle est à mon sens la véritable structure du gaz nitreux. Supposons maintenant qu'un autre atome d'oxygène s'unisse à P, il ne pourra s'y combiner qu'avec une force = 4 ; ce sera la force d'attraction avec laquelle *a*, *b*, *c* et P graviteront les uns vers les autres. Telle est la structure des vapeurs nitreuses ou de l'acide nitreux rouge.....



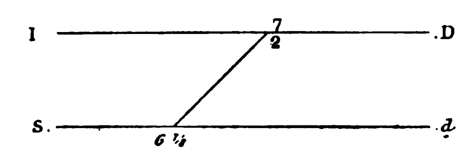
« En dernier lieu qu'un cinquième atome d'oxygène s'unisse à P, il se combinera avec une force égale à 3 3/5, de sorte que *a*, *b*, *c*, *d*, *e* graviteront chacun vers P, comme vers leur commun centre de gravité. C'est l'acide nitreux (azo-

tique) à l'état de pureté. Selon moi, l'azote ayant dépensé toute sa force d'attraction sur les atomes *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, ne peut plus s'unir à l'oxygène.

« Nous apercevons donc pourquoi l'oxygène est moins retenu dans l'acide nitreux (azotique) que dans les vapeurs rouges ou dans l'air nitreux ; ce qui nous explique la séparation facile de cet oxygène, et la conversion de l'acide nitreux en vapeurs nitreuses, etc. »

« La phrase suivante contient une idée excessivement remarquable sur la constitution des sels :

« Soit I du fer, D de l'oxygène uni au fer avec une force égale à 7 ; supposons que D soit la quantité nécessaire pour saturer I, de façon à former une chaux parfaite (un oxyde parfait) ; soit S du soufre, *d* de l'oxygène attaché au soufre par une force de 6 $^{7}/_{8}$. Supposons que S ait une tendance à s'unir à plus d'oxygène, et supposons de même qu'il y ait une attraction entre le soufre et le fer, ce qui existe en réalité. Faisons la somme des forces développées entre S, D et I égale à 2. Cette force totale ne pourra pas séparer I (le fer) de D (l'oxygène), ou *d* (l'oxygène) de S (du soufre), mais elle sera capable de combiner I — D (l'oxyde de fer) à S — *d* (l'acide sulfurique), lorsque ces corps se trouveront en contact et qu'il n'y aura pas de force antagoniste en jeu. »



Certes, ajoute M. Schultzenberger, il y a beaucoup à dire sur cette conception du chimiste anglais ; mais ne retrouvons-nous pas des idées analogues soutenues avec succès de notre temps ? N'est-ce pas là en un mot l'image de nos combinaisons moléculaires.

En 1782, Lavoisier présenta à l'Académie des Sciences une table spéciale des affinités de l'oxygène pour différentes substances, que nous reproduisons ici :

Bases.	Composés résultants.
Base de l'acide marin.	Acide marin déphlogistiqué.
Charbon.	Air fixe.
Zinc.	Chaux de zinc.
Fer.	Chaux de fer.
Principe inflammable.	Eau.
Régule de manganèse.	Chaux de manganèse.
Cobalt.	— de cobalt.
Nickel.	— de nickel.
Plomb.	— de plomb.
Etain.	— d'étain.
Phosphore.	Acide phosphorique.
Cuivre.	Chaux de cuivre.
Bismuth.	— de bismuth.
Régule d'antimoine.	— d'antimoine.
Mercure.	— de mercure.
Argent.	— d'argent.
Régule d'arsenic.	— d'arsenic.

Acide du sucre.
Acide vitriolique.
Acide nitreux.
la chaleur. Air déphlogistiqué.
Chaux d'or.
ide marin.
ıx.
: de manganèse.

il est très intéressant de connaître les idées de Lavoisier sur l'affi-
transcrivons ici les observations qui accompagnent sa table :
nore pas, dit-il, combien la confection d'une table des affinités com-
fficultés, et pour qu'on ne croye pas que je me les suis dissimulées,
exposer ici dans toute leur force.
ɪmier défaut, commun à toutes les tables d'affinités, qui ont été for-
'ici, consiste à ne présenter que des résultats d'affinités simples, tan-
existe pour nous dans la nature que des cas d'affinités doubles, sou-
s, et peut-être beaucoup plus compliquées encore.
e former des idées précises sur ces phénomènes, il faut se représenter
rps de la nature comme plongés dans un fluide élastique très rare,
connu sous le nom de *fluide igné*, de *principe de la chaleur*: le fluide
ıètre tous tend continuellement à en écarter les parties, et il y par-
i elles n'étaient retenues par l'attraction qu'elles exercent les unes sur
c'est cette attraction qu'on a coutume d'appeler du nom d'affinité
ın. La résistance que les molécules constituantes des corps apportent
ıration, n'est donc qu'un résultat de deux forces qui sont variables
utre ; la première, suivant une certaine loi relative aux degrés du
tre ; la seconde, en raison de l'écartement plus ou moins grand, occa-
:e les parties du corps par l'introduction du fluide igné : c'est par une
es deux causes, que le même corps, plus ou moins échauffé, devient
ment solide, liquide ou aériforme, suivant que l'effort que fait la ma-
u pour en écarter les parties, est plus forte ou plus faible, ou en équi-
la force aggrégative. J'ai parlé ailleurs d'une autre cause qui s'op-
artement des molécules des corps, et principalement des fluides, c'est
ı de l'atmosphère.
: de là, que lorsque l'on combine deux corps, l'action qu'ils exercent
ıutre, est absolument différente, suivant le degré de chaleur auquel se
nbinaison ; sont-ils concrets l'un et l'autre, par exemple, comme du
e l'étain, ils n'ont aucune action l'un sur l'autre, parce que l'attraction
arties avec elles-mêmes, est plus forte que l'action réciproque que les
des deux métaux peuvent exercer les unes sur les autres ; de là cet
imique, *corpora non agunt nisi soluta*: mais lorsque par une action plus
chaleur, les molécules de l'un des deux métaux ont été écartées ; que
:tion, leur affinité d'aggrégation a été diminuée, alors ils agissent l'un
:, et la combinaison des deux métaux a lieu.
table d'affinités ne peut donc présenter des résultats vrais qu'à un

certain degré de chaleur, et le mercure en fournit un exemple frappant : qu'on chauffe ce métal jusqu'au degré capable de le faire bouillir, il décompose l'air vital, il s'empare du principe oxygène qui le constitue, il se calcine et se convertit en chaux rouge de mercure ; veut-on lui faire éprouver une chaleur plus forte, et capable de ramollir le verre, l'air vital se dégage, et le mercure se revivifie ; ainsi au degré du mercure bouillant, le principe oxygène a plus d'affinité avec le mercure, que la matière de la chaleur, et le contraire a lieu à une température plus élevée.

« Une table des rapports, construite sur les principes de toutes celles que nous connaissons, ne peut cependant exprimer que l'un ou l'autre de ces deux effets ; elle est donc nécessairement fautive dans l'un ou l'autre cas. M. Bergman a cherché à remédier à cet inconvénient, en divisant en deux parties sa table des affinités, l'une destinée à présenter les résultats des expériences par la voie humide, l'autre par la voie sèche ; mais pour obtenir des tables rigoureusement d'accord avec l'expérience, il faudrait, pour ainsi dire, en former une pour chaque degré du thermomètre.

« Un second défaut de nos tables d'affinités, est de ne faire entrer pour rien les effets de l'attraction de l'eau, et peut-être de sa décomposition, dans les combinaisons par la voie humide ; on regarde l'eau comme un agent simplement passif, tandis qu'elle agit avec une force réelle et perturbatrice qui doit entrer en ligne de compte dans les résultats.

« Une troisième imperfection des tables d'affinités, est de ne pouvoir exprimer les variations qui surviennent dans la force attractive des molécules des corps, en raison des différents degrés de saturation : il y a certaines combinaisons pour lesquelles il y a deux ou trois degrés de saturation marqués, d'autres pour lesquelles il y en a un plus grand nombre : la formation des acides en fournit beaucoup d'exemples, et il ne sera pas inutile de m'y arrêter un moment. L'acide vitriolique, comme je l'ai fait voir dans un mémoire imprimé en 1777, résulte de l'union du soufre et de l'oxygène ; mais par la combinaison de ces deux principes, on peut former deux acides distincts, et qui diffèrent essentiellement l'un de l'autre par le plus grand nombre de leurs propriétés ; l'acide vitriolique qui est pesant, fixe, sans odeur, et qui attire l'eau avec une grande avidité ; l'acide sulfureux qui est éminemment volatil, qui ne se combine avec l'eau qu'en assez petite quantité, qui a une odeur très pénétrante : ces deux acides ont chacun leur degré de saturation ; le premier constitue l'acide sulfureux, le dernier constitue l'acide vitriolique, sans qu'il y ait aucun intermédiaire entre le soufre et l'acide sulfureux, entre l'acide sulfureux et l'acide vitriolique ; et pour convertir l'un dans l'autre, il suffit d'ajouter de l'oxygène à l'acide sulfureux, et d'en retrancher à l'acide vitriolique.

« Enfin l'air nitreux est susceptible de prendre avec l'oxygène, non seulement deux degrés, mais une infinité de degrés de saturation ; et il en résulte une infinité d'acides nitreux différents, depuis celui qu'on nomme déphlogistiqué, et qui est blanc et sans couleur, jusqu'à celui qui est le plus rutilant et le plus fumant.

« On conçoit que la force d'affinité qui unit les deux principes, le soufre, par

exemple, avec l'oxygène, n'est pas la même dans les deux degrés de saturation. dans l'acide vitriolique et dans l'acide sulfureux : mais c'est surtout dans l'acide nitreux que cette différence est remarquable. L'air nitreux qui tient beaucoup à cet acide lorsqu'il est complètement saturé d'oxygène, y tient très peu dans l'acide nitreux fumant, puisque le simple degré de chaleur de l'atmosphère suffit pour l'en séparer. Je pourrais ajouter que cette différence, dans la proportion de l'oxygène, change les affinités entre l'acide et les différentes substances avec lesquelles il est susceptible de s'unir; que l'acide, qui était le plus fort lorsqu'il était saturé complètement de ce principe, devient quelquefois d'autant plus faible qu'il en est privé davantage ; mais je sortirai de l'objet de ce mémoire.

« Ce que je viens de dire contre les tables d'affinités, en général, s'applique naturellement à celle que je vais présenter; mais je n'en pense pas moins qu'elle peut être de quelque utilité, au moins jusqu'à ce que des expériences plus multipliées et l'application du calcul à la chimie, nous mettent en état de pousser plus loin nos vues. Peut-être un jour la précision des données sera-t-elle amenée au point que le géomètre pourra calculer, dans son cabinet, les phénomènes d'une combinaison chimique quelconque, pour ainsi dire de la même manière qu'il calcule le mouvement des corps célestes. Les vues que M. de la Place a sur cet objet, et les expériences que nous avons projetées, d'après ses idées, pour exprimer, par des nombres, la force des affinités des différents corps, permettent déjà de ne pas regarder cette espérance comme absolument chimérique. »

Lavoisier se trompait en croyant que la chaleur était due à l'existence d'un fluide calorifique, mais il est certainement le premier qui ait bien compris son influence en chimie. Et lorsqu'on voit Lavoisier annoncer, qu'en collaborant avec Laplace, avec lequel il s'était particulièrement occupé de mesures calorimétriques, il pourrait peut-être un jour calculer, dans son cabinet, la force des affinités qui entrent en jeu dans les combinaisons chimiques, on est véritablement tenté d'attribuer à ces deux illustres savants l'idée d'évaluer les effets de cette force par la chaleur qui se dégage lorsque deux corps se combinent. Ils auraient donc été dans cette voie les précurseurs de Favre et Silberman, de Berthelot, etc.

Plus tard, Lavoisier, dans ses notes sur l'ouvrage de Kirwan (*Essai sur le phlogistique*) complèta ses idées sur l'affinité, énoncées dans le mémoire de 1782.

« On se formerait, dit-il, une fausse idée des affinités, si on se persuadait que, dans tous les cas, un corps enlève à un autre la totalité du principe pour lequel il a plus d'affinité ; rendons cet énoncé plus clair par des exemples : si l'on fait bouillir de l'acide sulfurique sur du mercure. sur de l'argent ou du cuivre, ces métaux ne décomposent pas complètement l'acide sulfurique ; ils n'enlèvent pas au soufre la totalité de l'oxygène auquel il était uni : ils n'agissent sur l'oxygène qu'en vertu de la force attractive qu'ils exercent sur lui, diminuée par la force attractive que le soufre exerce sur ce même principe. Il faut donc considérer l'oxygène dans ces sortes de décomposition comme obéis-

sant à des forces inégales : d'une part, il est attiré par le métal qui tend à se réduire en chaux, autrement dit, en oxyde ; de l'autre, il est retenu par le soufre, et il se répartit entre les deux, jusqu'à ce qu'il y ait équilibre. Ainsi, quand la table d'affinité annonce que l'argent, le mercure, le cuivre enlèvent l'oxygène au soufre, elle n'exprime pas une chose exacte : elle devrait dire que quand ces métaux sont en présence de l'oxygène et du soufre, l'oxygène se répartit entre le soufre et ces métaux, dans une certaine proportion qui constitue un oxyde et l'acide sulfureux. Or, en supposant que la forme donnée jusqu'ici à nos tables d'affinités, permît d'exprimer cet effet mixte dans le cas simple que je viens de rapporter, il en est une infinité d'autres plus compliqués, auxquels le langage de nos tables n'est absolument point applicable.

« J'ajouterai, en second lieu, qu'à l'époque où j'ai rédigé le mémoire sur les affinités de l'oxygène, la décomposition de l'eau n'était encore que soupçonnée ; que cette décomposition, qui est aujourd'hui prouvée, oblige de considérer d'une manière très différente toutes les affinités qui ont lieu lors de la dissolution des métaux dans des acides étendus d'eau ; il est impossible de n'y pas faire entrer l'affinité qu'ont les principes de l'eau, soit entre eux, soit avec les métaux, soit avec les principes constitutifs des acides ; et la complication qui en résulte dans les effets, donne lieu à une infinité d'anomalies dont il est difficile de rendre raison, qu'il est encore plus difficile de prévoir dans l'état actuel de nos connaissances, et qu'il est surtout impossible d'exprimer dans nos tables d'affinités. »

Au commencement de ce siècle, on distinguait différentes sortes d'affinités ; Fourcroy les classe ainsi qu'il suit :

1° Deux corps de même nature, ou simples ou composés, s'unissent et forment un tout aussi homogène que l'un des deux avant l'union ; c'est ce qu'on appelle *affinité d'agrégation* ;

2° Deux corps de nature différente, ou simples ou composés, s'unissent sans que leur première composition, s'ils sont composés, éprouve aucun changement ; c'est l'*affinité de composition* ;

De trois corps que l'on peut également supposer ou simples ou composés, pourvu que leur composition actuelle ne change pas, et qui se rencontrent dans les conditions propres à favoriser le contact, deux se préfèrent et se combinent, laissant le troisième en liberté : ce n'est encore que de l'*affinité de composition*.

Trois ou plusieurs corps, présentés au contact, s'unissent de manière à ne former qu'une seule masse homogène ; c'est toujours l'affinité de composition qui détermine le produit.

3° Deux corps qui ne sont pas susceptibles d'entrer dans la même combinaison, le deviennent quand l'un des deux a été préalablement, ou décomposé ou surcomposé : dans les deux cas, l'affinité de composition qui produit l'union, prend le nom d'*affinité disposée* ;

4° Deux ou plusieurs corps composés étant placés dans des circonstances propres à mettre en jeu les affinités respectives de leurs parties composantes : ou il y a échange et nouveaux produits, sans qu'on puisse assigner l'affinité plus puissante qui les détermine, ou les premières compositions se maintiennent

contre l'ordre indiqué par l'affinité supérieure d'un principe de l'un des composés avec un principe de l'autre. Dans ces deux cas, on dit que ce ne sont plus les rapports d'affinité d'un corps à un autre, mais les *affinités par concours*, ce qu'on appelle *affinités doubles* ; en un mot, les sommes de toutes les affinités conspirantes qu'il faut considérer pour rendre compte de ces phénomènes ;

5° Deux corps étant présentés l'un à l'autre, le composé qui en résulte se surcompose avec une portion surabondante d'un de ses principes ; cette tendance à la surcomposition est quelque fois si forte que la moindre affinité d'un troisième corps venant à concourir avec elle, les proportions de la première composition se trouvent changées, et l'état neutre détruit ; cette tendance peut aller jusqu'à produire des cristaux avec excès de base dans une liqueur acide. Pour distinguer cette puissance, on la nomme *affinité d'un composé avec l'excès d'un de ses principes*, ou pour abréger, *affinité d'excès*.

Fourcroy indique les dix lois générales suivantes comme régissant tous les phénomènes dus aux affinités :

I. *L'attraction de composition n'a lieu qu'entre des corps de nature différente, ou entre les molécules dissimilaires.*

En effet, l'attraction qui a lieu entre les corps semblables n'est due qu'à l'affinité d'agrégation (*cohésion*). On a reconnu, en outre, que l'attraction de composition est d'autant plus forte que la nature des corps entre lesquels elle s'exerce semble être plus différente.

II. *L'attraction de composition n'a lieu qu'entre les dernières molécules des corps.*

Il faut que les corps soient dans un grand état de division, qu'ils aient perdu leur consistance solide, leur état d'agrégation, qu'ils aient passé de l'état de sujets physiques à l'état de sujets chimiques pour qu'ils puissent s'unir de manière à former un composé ; c'est donc entre les molécules constituantes des corps que s'exerce l'attraction de composition, tandis que l'attraction d'agrégation a lieu entre les molécules intégrantes.

III. *L'attraction de composition peut avoir lieu entre plusieurs corps.*

Cet énoncé très simple comprend toutes les combinaisons possibles. Les 57 corps simples (connus du temps de Fourcroy) considérés dans le nombre possible de leurs unions chimiques prises 2 à 2, 3 à 3, 4 à 4, et 5 à 5, sans les pousser jusqu'à une complication plus élevée, peuvent donner 4.612.972 composés.

IV. *Pour que l'attraction de composition ait lieu entre deux corps, il faut que l'un des deux au moins soit fluide.*

Corpora non agunt nisi soluta.

V. *Quand plusieurs corps s'unissent ou se combinent, leur température change au moment même où l'attraction de composition agit entre eux.*

Dans toute combinaison chimique, la température s'élève ou s'abaisse, mais ne reste jamais la même.

VI. *Les composés formés par l'attraction chimique ont des propriétés nouvelles et différentes de celles de leurs composants.*

Pendant longtemps, on a cru que les composés avaient des propriétés moyennes entre celles de leurs composants. C'était une erreur. Ainsi des corps

absolument insipides avant leur union deviennent âcres et caustiques après; des corps incolores forment des composés très colorés, et *vice versâ*; des matières absolument infusibles sont très fusibles après leur union; des corps volatiles sont très fixes après leur combinaison.

L'attraction de composition change donc toutes les propriétés des corps qui s'unissent; et ce n'est jamais que par de nouvelles expériences ou *à posteriori*, et non par des calculs ou *à priori*, qu'on peut déterminer les propriétés des composés.

VII. *L'attraction de composition se mesure par la force qu'il faut employer pour séparer leurs composants.*

Les chimistes ont d'abord pensé que les corps qui se combinaient le plus vite étaient ceux qui avaient le plus d'affinité; la vitesse de combinaison était donc pour eux la mesure de l'affinité. Mais on a reconnu que c'était là une erreur. Souvent, au contraire, les matières que l'on a le plus de peine à combiner sont celles qui adhèrent le plus fortement les unes aux autres. De là il résulte que la seule manière exacte de déterminer la force d'attraction chimique entre les corps, est de mesurer celle qu'on est obligé d'employer pour séparer les matières constituantes d'un composé.

VIII. *Les corps ont entre eux différents degrés d'attraction, et on les reconnaît par l'observation.*

Quand deux corps sont unis par l'attraction de composition, si on leur en présente un troisième, l'observation a prouvé que celui-ci peut se comporter de quatre manières différentes :

1° Il reste sans se combiner, et n'opère aucun changement dans la combinaison;

2° Il s'unit au composé, et forme un composé ternaire;

3° Il se combine avec un des deux principes du premier composé, avec lequel il en forme un nouveau, et sépare entièrement l'autre principe;

4° Il s'unit enfin à une partie seulement de l'un des deux principes du composé, dont il ne fait alors que changer la proportion, et il forme avec la partie du principe qu'il a enlevée un composé nouveau, différent de ce qu'il serait, s'il l'avait entièrement séparé comme dans le troisième cas.

Le premier cas suppose absence d'attraction, ou plus faible attraction entre le nouveau corps qu'on essaye et les deux premiers combinés. L'équilibre du composé primitif subsiste.

Le second cas indique une attraction égale du troisième corps avec les deux premiers et avec leur combinaison. Le produit est une surcomposition.

Le troisième cas annonce une attraction plus forte entre le corps ajouté et l'un des deux de ceux qui forment le composé. Il y a alors décomposition de ce premier composé, formation d'un nouveau composé binaire, et séparation d'un des principes du premier.

Enfin, le quatrième cas, où il y a seulement décomposition partielle, admet deux composés nouveaux binaires qui restent en équilibre de composition.

Dans le 3e et le 4e cas, il arrive souvent que le corps séparé du milieu d'un liquide, se dépose sous forme de poussière ou de petits cristaux; on dit alors qu'il y a *précipitation*.

Il y a un grand nombre de cas d'attractions électives où un composé de deux corps, qui n'éprouve aucune altération de la part d'un troisième, ni d'un quatrième corps isolés, est cependant décomposé lorsqu'on lui présente ce troisième et ce quatrième corps inactifs séparément, tous les deux à la fois, ou préalablement combinés ; c'est alors ce qu'on nomme *attractions électives doubles*.

Soit le composé AB, dont le premier principe A tient au second principe B avec une force égale à 8 ; ajoutez à ce composé binaire un troisième corps C qui ait pour A ou pour B une attraction égale à 6 : il est évident que ce corps C ne produira aucun effet sur le composé AB, dont la force de composition est représentée par 8, nombre supérieur à 6. Ajoutez de même et en particulier au composé AB un quatrième corps D, dont l'attraction pour ses principes B ou A soit égale à 7 ; ce nouveau corps ne change pas plus le composé AB que ne le fait le corps C. Mais faites agir en même temps les deux corps C et D sur le composé AB ; alors le corps C attirant le principe A avec une force égale à 6, et le corps D attirant le principe B avec une force égale à 7, la force de ces deux sommes réunies donnant 13, qui l'emporte beaucoup sur 8, elle opérera la décomposition.

IX. *L'attraction de composition est en raison inverse de la saturation des corps les uns pour les autres.*

Les corps, en se combinant entre eux par l'attraction de composition, ne s'unissent que dans des proportions données par la nature ; lorsqu'ils sont arrivés à cette proportion respective, les composés ne peuvent plus prendre une plus grande quantité de chacun de leurs composants Ce point s'appelle la *saturation*.

La plupart des corps susceptibles de se combiner, et qui tendent conséquemment à s'unir dans une proportion donnée n'arrivent à leur saturation complète que par des circonstances favorables et réunies ; lorsque ces circonstances n'existent pas, l'union entre eux, quoique non satisfaite, puisque la saturation n'a pas encore lieu, demeure cependant en équilibre ou en repos jusqu'à la coïncidence de ces circonstances ; ainsi on doit distinguer les combinaisons des mêmes corps en diverses quantités comme différents termes, depuis un minimum jusqu'à un maximum. Or, c'est dans ces divers termes, qui peuvent être plus ou moins multiples, qu'on observe le phénomène constant, savoir, que la première portion d'un corps qui s'unit à un autre corps y adhère davantage que la seconde ; que la seconde y adhère plus que la troisième ; et qu'enfin l'attraction est d'autant plus faible qu'on approche davantage de la saturation.

X. *Entre deux composés qui ne se décomposent pas réciproquement par attraction élective double, la décomposition peut avoir lieu, si l'attraction de deux des principes pour un troisième l'emporte sur celle qui unit celui-ci à un des deux premiers, quoiqu'au moment même de l'action l'union entre ces deux premiers n'existe pas encore.*

Pour concevoir cette attraction disposante, supposons un composé NO et un autre composé PQ, dont les quatre composants N et P, O et Q n'ont point l'un pour l'autre une attraction qui l'emporte par sa somme sur celle qui les tient unis en NO et PQ : il est évident qu'il ne peut y avoir en effet de décomposition par attractions électives doubles nécessaires, puisque les attractions quies-

centes sont plus fortes que les divellentes. Cependant si la force qui tend à unir O et P ensemble, ajoutée à celle qui tend à unir les composés OP à Q, est plus considérable que celle qui tient au premier moment réunis NO et PQ, il y aura décomposition, formation du composé ternaire OPQ, et séparation du premier composant N ; et ce ne sera point une véritable attraction élective double, puisqu'il n'y a pas réunion réciproque et inverse des deux composants de chaque composé, de manière à former deux nouveaux composés binaires, et puisque le produit de cette double attraction disposante est, d'une part, la formation d'un composé ternaire, et, de l'autre, le dégagement d'un des premiers composants ; ce qui n'est pas le caractère de l'attraction élective double.

On avait admis jusqu'alors que les affinités étaient constantes, et que s'il y avait quelques exceptions elles étaient fort rares. Berthollet, dans son *Essai de Statique chimique* publié en 1803, prenant en quelque sorte le contre-pied des idées de Bergman, s'efforça de démontrer que les affinités, au lieu d'être constantes, sont au contraire variables et relatives.

« Les puissances qui produisent les phénomènes chimiques, dit-il, sont toutes dérivées de l'attraction mutuelle des molécules des corps à laquelle on a donné le nom d'affinité, pour la distinguer de l'attraction astronomique.

« Il est probable que l'une et l'autre ne sont qu'une même propriété ; mais l'attraction astronomique ne s'exerçant qu'entre des masses placées à une distance où la figure des molécules, leurs intervalles et leurs affections particulières, n'ont aucune influence, ses effets toujours proportionnels à la masse et à la raison inverse du carré des distances, peuvent être rigoureusement soumis au calcul : les effets de l'attraction chimique ou de l'affinité, sont au contraire tellement altérés par les conditions particulières et souvent indéterminées, qu'on ne peut les déduire d'un principe général ; mais qu'il faut les constater successivement. Il n'y a que quelques-uns de ses effets qui puissent être assez dégagés de tous les autres phénomènes, pour se prêter à la précision du calcul.

« C'est donc l'observation seule qui doit servir à constater les propriétés chimiques des corps, ou les affinités par lesquelles ils exercent une action réciproque dans une circonstance déterminée ; cependant, puisqu'il est très vraisemblable que l'affinité ne diffère pas dans son origine de l'attraction générale, elle doit également être soumise aux lois que la mécanique a déterminées pour les phénomènes dus à l'action de la masse, et il est naturel de penser que plus les principes auxquels parviendra la théorie chimique auront de généralités, plus ils auront d'analogie avec ceux de la mécanique ; mais ce n'est que par la voie de l'observation qu'ils doivent atteindre à ce degré que déjà l'on peut indiquer.

« L'effet immédiat de l'affinité qu'une substance exerce, est toujours une combinaison ; en sorte que tous les effets qui sont produits par l'action chimique, sont une conséquence de la formation de quelque combinaison.

« Toute substance qui tend à entrer en combinaison, agit en raison de son affinité et de sa quantité. Ces vérités sont le dernier terme de toutes les observations chimiques.

« Mais, 1° Les différentes tendances à la combinaison doivent être considérées comme autant de forces qui concourent à un résultat ; ou qui se détruisent en

partie par leur opposition ; de sorte qu'il faut distinguer ces forces pour parvenir à l'explication des phénomènes qu'elles produisent, ou pour les comparer entre eux. 2° L'action chimique d'une substance ne dépend pas seulement de l'affinité qui est propre aux parties qui la composent, et de la quantité ; elle dépend encore de l'état dans lequel les parties se trouvent, soit par une combinaison actuelle qui fait disparaître une partie plus ou moins grande de leur affinité, soit par leur dilatation ou leur condensation qui fait varier leur distance réciproque : ce sont ces conditions qui, en modifiant les propriétés des parties élémentaires d'une substance, forment ce que j'appelle sa constitution : pour parvenir à l'analyse de l'action chimique, il faut apprécier non seulement chacune de ces conditions, mais encore toutes les circonstances avec lesquelles elles ont quelque rapport. »

Ainsi pour prévoir les effets de l'affinité, il faut tenir compte de certaines indications physiques, car dans un grand nombre de circonstances, la combinaison ne résulte pas seulement de l'action chimique.

« L'effet chimique produit des effets différents, selon qu'une substance est gazeuse, liquide, ou dans l'état solide : de sorte que toute action chimique n'est pas un effet simple de l'affinité, mais qu'elle est modifiée par la constitution des corps qui l'exercent ; il importe donc pour reconnaître les causes des phénomènes chimiques, d'établir quelle peut être l'influence de la constitution des substances, et quelle différence peut apporter chacune de ses conditions, soit qu'elle la précède, soit qu'elle en devienne un résultat. »

La cohésion est antagoniste de l'affinité, et le sens des réactions chimiques est déterminé par la grandeur respective de ces deux forces. La dissolution, la précipitation, la cristallisation dépendent de l'énergie variable de la cohésion opposée à l'affinité du liquide pour le solide.

D'autres forces physiques sont aussi capables de modifier les affinités ; ainsi le calorique, en changeant l'état d'agrégation des corps solides peut faciliter leur tendance à produire de nouveaux composés ; mais « plus il se trouve surabondant dans une combinaison, plus ses propriétés dominent, et plus la substance devient élastique ; alors son action devient nuisible à la combinaison de cette substance avec une autre qui n'acquiert pas la même élasticité, et il peut être considéré comme un dissolvant qui opère la séparation de deux substances. »

Berthollet pose donc comme principe, que l'affinité mutuelle des corps est modifiée par certaines forces physiques, telle que la cohésion, l'élasticité, ou bien par les quantités mises en présence.

Action réciproque des acides et des alcalis. — « Les acides, dit Berthollet, ont pour caractère distinctif de former par leur union avec les alcalis des combinaisons dans lesquelles on ne trouve plus les propriétés de l'acidité et de l'alcalinité, lorsque les proportions de l'acide et de l'acali sont telles qu'elles donnent le degré de saturation qu'on appelle neutralisation.

« L'acidité et l'alcalinité sont donc deux termes corrélatifs d'un genre de combinaison ; mais les acides et les alcalis ont, comme les autres corps, des propriétés qui dépendent de l'action réciproque de leurs molécules, et qui peuvent

modifier l'effet de leur tendance mutuelle à la combinaison ; ces propriétés ne subissent point la saturation ; mais elles s'accroissent ou elles diminuent, selon l'état où se trouvent les molécules combinées qui se substituent en cela aux molécules simples de l'acide et de l'alcali non combinés.

« Il faudra par conséquent distinguer avec soin les effets de la saturation et ceux qui résultent de l'action réciproque des parties intégrantes de la combinaison, comme il faut distinguer dans un acide et dans un alcali leur tendance réciproque à la combinaison et les effets de leur volatilité, de leur fixité, de leur cohésion. de leur pesanteur spécifique.

« Outre son affinité pour les alcalis, un acide en a de secondaires qui établissent entre les autres et lui quelques différences ; mais c'est celle qu'il a pour les alcalis qui exerce la plus grande action, et qui produit ses principales propriétés ; dès qu'elle peut se satisfaire, elle détruit toutes les combinaisons qu'il a pu former en conséquence de ses autres affinités, de sorte que l'on doit la regarder comme une affinité dominante qui lui imprime son caractère.

« Il suit de là que dans la comparaison des acides, le premier objet qui doit fixer l'attention, c'est la puissance avec laquelle ils peuvent exercer l'acidité qui forme leur caractère distinctif ; or, cette puissance se mesure par la quantité de chacun des acides qui est nécessaire pour produire le même effet ; c'est-à-dire pour saturer une quantité donnée d'un même alcali. C'est donc la capacité de saturation de chaque acide qui, en mesurant son acidité, donne la force comparative de l'affinité à laquelle elle est due ; mais les propriétés de chaque combinaison doivent se déduire de celles de ses éléments, qui sont simplement modifiés par l'acte même de la combinaison.

« En effet, tous les acides produisent un même résultat, exercent une force égale en neutralisant les alcalis, mais on observe qu'ils ne possèdent pas tous la même puissance, si on établit la comparaison sur leur quantité ; il faut plus ou moins de chaque espèce pour produire le même effet ; c'est en cela que diffère l'énergie de leur affinité.

« On peut donc dire que l'affinité des différents acides pour une même base alcaline, est en raison inverse de la quantité pondérable de chacun d'eux qui est nécessaire pour la neutralisation, avec une quantité égale de la même base alcaline ; mais en proportionnant les quantités à l'affinité, on produit le même effet ; de sorte que la force que l'on met en action dépend de l'affinité et de la quantité, et que l'une peut suppléer à l'autre.

« J'ai désigné par le nom de *masse chimique* cette faculté de produire une saturation, cette puissance qui se compose de la quantité pondérable d'un acide et de son affinité ; selon cette définition les masses qui sont mises en action sont proportionnelles à la saturation qu'elles peuvent produire dans la substance avec laquelle elles se combinent. »

Ainsi, d'après Berthollet, l'action réciproque des acides et des alcalis s'exerce d'après l'affinité et la quantité pondérable des composés en présence ; la capacité de saturation des acides se mesure par la quantité de chacun d'eux qui est nécessaire pour saturer un poids donné d'alcali ; cette grandeur exprime en même temps l'énergie respective de leur affinité ; celle-ci est par conséquent en

raison inverse des quantités pondérables requises pour neutraliser la même quantité d'une base. La masse chimique d'un acide, telle que la définit Berthollet, est donc en raison inverse de son équivalent.

Les circonstances qui exercent le plus d'influence, suivant Berthollet, sur les décompositions des sels sont : 1° la différence de solubilité ; 2° la différence de volatilité ; 3° la différence dans le point de fusion.

Action d'un acide sur un sel neutre. — Si l'on verse de l'acide azotique dans une dissolution de sulfate de potasse, ou bien de l'acide sulfurique dans une dissolution d'azotate de potasse, aucun phénomène apparent n'a lieu. D'après Berthollet, l'un ou l'autre de ces deux mélanges renferme quatre corps différents qui restent en dissolution, savoir : de l'acide azotique, de l'acide sulfurique, de l'azotate de potasse et du sulfate de potasse. Par conséquent, les deux acides agissent à la fois sur la base, et se la partagent proportionnellement à leurs quantités et proportionnellement à leur énergie. Mais la décomposition est incomplète ; les deux acides et les deux sels libres restent en présence, s'il n'intervient aucune circonstance capable de troubler l'équilibre établi. Si l'on chauffe le mélange, l'acide azotique, le plus volatil des corps en dissolution dans la liqueur, se dégagera ; l'influence de l'acide sulfurique ne se trouvant plus alors contrebalancée, la décomposition continuera, et il se formera une nouvelle quantité de sulfate de potasse et d'acide azotique libre. En continuant à chauffer, l'acide azotique, qui a pris naissance en dernier lieu, sera chassé ; la décomposition continuera de nouveau, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du sulfate de potasse et l'excès d'acide sulfurique, si on a ajouté un excès de celui-ci.

De même si l'on mélange de la potasse avec une dissolution de sulfate d'ammoniaque, il y aura d'abord production d'ammoniaque libre et de sulfate de potasse, qui resteront en dissolution avec le reste de la potasse et la partie du sulfate d'ammoniaque non décomposé. Si l'on porte alors la liqueur à l'ébullition, l'ammoniaque libre se dégagera ; alors l'influence de la potasse n'étant plus neutralisée, une certaine quantité d'ammoniaque sera déplacée par cet alcali de sa combinaison avec l'acide sulfurique ; si on continue à chauffer, une nouvelle quantité d'ammoniaque devenue libre sera expulsée, la potasse en déplacera encore une certaine quantité, etc., jusqu'à ce que, toute l'ammoniaque ayant été chassée, la totalité de l'acide sulfurique se soit combinée à la potasse.

Action des sels sur les sels. — Berthollet expliquait de la même manière l'action mutuelle de deux sels. Si l'on mélange une dissolution d'azotate de potasse à une dissolution de sulfate de soude, il y aura partage de chaque acide entre les bases, et de chaque base entre les acides ; quatre sels existeront en dissolution dans la liqueur, savoir : de l'azotate de potasse, de l'azotate de soude, du sulfate de potasse, du sulfate de soude. Si rien ne vient détruire cet équilibre, ces quatre sels subsisteront indéfiniment ; mais, si par une cause quelconque, l'un d'eux est écarté de la sphère d'activité des autres, l'équilibre sera détruit, c'est ce qui aura lieu si l'un des sels produits est insoluble. Ainsi si l'on mélange une dissolution d'azotate de baryte et de sulfate de soude, il se formera un précipité

de sulfate de baryte ; mais, suivant Berthollet, la décomposition n'est pas instantanée ; il y a un moment où la liqueur contient en dissolution, comme précédemment, quatre sels : de l'azotate de baryte, de l'azotate de soude, du sulfate de soude, du sulfate de baryte. Mais le sulfate de baryte se séparant bientôt en raison de son insolubilité, l'action réciproque de l'azotate de baryte et du sulfate de soude se renouvelle immédiatement, et la double décomposition se continuera sans interruption jusqu'à ce qu'elle soit complète.

En résumé, Berthollet, dans l'étude des affinités, a été surtout préoccupé de deux choses : l'influence de la force de cohésion dans les phénomènes chimiques, et la mesure des affinités qu'il a cru trouver dans la masse des corps qui entrent en combinaison. Suivant lui, la cohésion ou l'attraction réciproque des molécules similaires est une force puissante qui peut contrebalancer l'affinité des molécules hétérogènes, déterminer des combinaisons et des décompositions. Elle existe non seulement au moment où elle se manifeste par ses effets, mais même longtemps avant qu'elle devienne effective.

L'affinité qui peut produire l'état solide doit être considérée comme une force qui agit, non seulement lorsque la solidité se manifeste, mais même avant ce terme; de sorte que toutes les fois qu'il se produit quelque substance solide, soit par une séparation, soit par une combinaison, il faut chercher dans l'action réciproque des parties qui acquèrent la solidité, la cause même qui la produit, quoiqu'elle ne se manifestât pas auparavant.

Berthollet croyait, et cette erreur fut partagée par ses contemporains les plus distingués, que la capacité de saturation peut servir à mesurer l'affinité. De là son principe que *l'affinité des différents acides pour une même base alcaline est en raison inverse de la quantité pondérale de chacun d'eux qui est nécessaire pour la neutralisation d'une quantité égale de la même base alcaline*. Ce mode de mesure de l'affinité ne donne autre chose que les équivalents, qui sont indépendants des attractions chimiques. Cette erreur de Berthollet ne fut réfutée que par l'éclatant succès que Berzélius sut donner à la stœchiométrie, fondée par Richter.

Les idées de Berthollet sur l'affinité et la cohésion rencontrèrent de nombreux contradicteurs, parmi lesquels se trouvent Thénard et Gay-Lussac.

« M. Gay-Lussac, dit Thénard, ayant développé, il y a quelques années, les conséquences de la loi découverte par Berthollet, a cru pouvoir établir que dans les phénomènes qui nous occupent (doubles décompositions) l'affinité a fort peu de part. Parmi nombre de faits qu'il cite à l'appui de son opinion, je me borne à reprendre ici comme caractéristique l'exemple de l'action de l'acide sulfurique sur le borax. M. Gay-Lussac admettait qu'en versant de l'acide sulfurique dans une dissolution étendue de borax, tout demeurant dissous, la base devait se partager entre les deux acides proportionnellement au nombre de leurs atomes. Je pensais, au contraire, fondé sur la grande affinité de l'acide sulfurique pour les bases, et sur la faible affinité de l'acide borique pour elles, que la décomposition devait être totale.

« C'est précisément ce que M. Gay-Lussac a démontré plus tard, quand il a proposé le procédé qui lui est dû pour l'essai du borax. Il consiste à colorer la dissolution de borax par la teinture de tournesol, et à y verser de l'acide sulfu-

rique jusqu'à ce que la liqueur prenne la teinte *pelure d'oignon*. L'expérience apprend que cet effet se manifeste dès qu'on ajoute la plus petite trace d'acide sulfurique en sus de la quantité nécessaire pour produire du sulfate de soude neutre avec la base du borate : jusque-là on a la réaction de l'acide borique pur, c'est-à-dire le rouge vineux. L'on peut donc regarder comme certain que l'acide sulfurique versé dans une dissolution de borax, s'unit tout entier à la soude, qu'il ne se fait aucun partage de base, et que l'acide borique est mis en liberté, comme je le pensais. Il faut en dire autant des carbonates et des sulfhydrates.

« M. Gay-Lussac persiste à croire que, dans ces expériences, le partage de la base entre les deux acides s'est réellement opérée ; mais que les deux parts sont tellement inégales que celle de l'acide sulfurique est incomparablement plus grande que celle de l'acide borique.

« Pour moi, je demeure convaincu qu'il convient d'établir que, si deux acides sont en présence d'une même base, et qu'ils aient une grande différence dans leur énergie, la base se combinera tout entière avec le plus fort, quoique tout reste dissout.

« Il paraît résulter des faits qui précèdent qu'aux lois connues de Berthollet, il faudrait ajouter la proposition suivante :

« Quand deux sels dissous sont en présence et ne peuvent donner que des produits solubles, l'acide le plus fort s'empare de la base la plus forte et laisse la base faible à l'acide faible.

« Il est du moins certain que, dans tous les cas, les réactions semblent indiquer que le partage s'est opéré de la sorte. Mais on peut objecter que ces réactions font naître le partage au lieu d'accuser seulement un état moléculaire déjà établi. Quoi qu'il en soit au fond, on pourra changer totalement les propriétés d'une dissolution, et prévoir la nature du changement, si l'on fait intervenir un sel soluble qui n'en précipite rien d'ailleurs pourvu qu'on le choisisse de manière à satisfaire à la proposition qui précède.

« J'admets donc que les corps se combinent en vertu d'une force dont je ne définis pas la nature, et que je nomme affinité. Cette force peut, à mon avis, produire des réactions absolues, même au sein des liquides. Sans nier les cas de partage, je demeure convaincu qu'une base ne se partage pas entre deux acides de force très inégale, par exemple. Dès lors il deviendrait nécessaire de modifier l'exposition des lois de Berthollet, puisqu'on les a développées comme une conséquence de ce partage supposé.

« Mais on me permettra de laisser cette difficulté sans réponse. Je me contente de la poser nettement telle qu'elle s'offre à mon esprit. Les lois de Berthollet supposent un partage entre les corps en présence. On ne les conçoit bien qu'en admettant que, dans un mélange quelconque, toutes les combinaisons possibles se produisent d'abord ; ce que fait naître un équilibre stable, quand tout est soluble ou fixe, et un équilibre instable, qui entraîne peu à peu une décomposition complète, quand l'un des produits formés est insoluble ou volatil.

« Mais d'un autre côté, si l'on verse dans une dissolution d'acide borique un peu de teinture de tournesol, elle prend une teinte rouge, vineux qui ne se modifie nullement en ajoutant au liquide du sulfate de potasse. Ainsi l'acide bori-

que ne peut faire équilibre à la moindre trace d'acide sulfurique ; ainsi, dans le mélange, il n'y a pas à la fois les quatre corps suivants :

Sulfate de potasse.
Borate de potasse.
Acide sulfurique.
Acide borique.

Comme l'exigerait la théorie par laquelle on se rend compte des lois de Berthollet. » (Thénard, *Traité de chimie*, 1836, tome V).

En 1839, Gay-Lussac publia dans les *Annales de chimie*, un important mémoire intitulé *Considérations sur les forces chimiques*, dans lequel il combat les idées de Berthollet.

« La cohésion, dit Gay-Lussac ne joue qu'un rôle secondaire dans la précipitation, de même que dans la dissolution ; la précipitation est constamment la preuve d'une plus grande affinité ; la cohésion ne fait que l'accuser, en rendant sensible ses effets. »

Lorsqu'on verse une dissolution de sulfate de soude dans une dissolution d'azotate de chaux, il se forme un précipité de sulfate de chaux, qui est dû, suivant Berthollet, à ce que le sulfate de chaux est le plus cohérent des quatre sels que l'on peut concevoir après le mélange dans la dissolution, préalablement à toute précipitation.

Berthollet conçoit bien que le sulfate de chaux n'existe pas encore, que la cohésion qu'il doit prendre en détermine la formation ainsi que la séparation.

« Cette explication, dit Gay-Lussac, n'a, je crois, jamais paru suffisante. Tant que le sulfate de chaux est censé ne pas exister encore dans la dissolution, la cohésion qu'il devra prendre ne peut être invoquée pour expliquer sa formation et sa précipitation ; on ne peut non plus, et par les mêmes raisons, invoquer l'insolubilité ; elle ne détermine pas l'échange comme cause première, elle ne fait que le rendre sensible, effectif, quand il a été opéré, en déterminant la séparation de ses produits. Quelle est donc la cause qui préside réellement aux échanges dans les décompositions par double affinité ?

« Si l'on porte son attention sur les précipités résultant du jeu des doubles affinités, on reconnaît que ce ne sont pas les précipités les plus stables, ceux renfermant les acides et les bases les plus puissants, qui se forment nécessairement. Ainsi, le sulfate de potasse, quoique formé d'éléments doués d'une puissante affinité, se laisse transformer dans son mélange avec l'acétate de chaux en sulfate de chaux dont la base a beaucoup moins d'affinité que la potasse pour l'acide sulfurique.

« Dans le mélange du sulfate de chaux avec le carbonate d'ammoniaque, la chaux se précipite avec l'acide carbonique en combinaison beaucoup moins stable que celle qu'elle formait d'abord. Il serait facile de citer une foule d'exemples semblables.

« Il ne serait donc pas vrai de dire que, après le mélange de deux dissolutions salines, l'acide le plus fort se réunit toujours à la base la plus forte ; il

paraîtrait, au contraire, que les sels, à l'état de neutralisation, peuvent faire échange d'acides et de bases, indépendamment de leurs affinités réciproques.

« A n'en juger que par les résultats de l'expérience, l'échange ne se manifeste que par la précipitation d'un nouveau sel insoluble dont la formation, suivant Berthollet, serait la cause même de l'échange. Mais comme les raisons qu'il en a données ne sont pas satisfaisantes, on peut se demander si la cohésion d'un sel non encore existant, ou son insolubilité, qui n'entraîne pas même l'idée de cohésion, peuvent exercer leur action avant la formation de ce sel, et en être la cause réelle ; ou bien plutôt, si, ne pouvant déterminer cette formation, elles n'exercent leur influence qu'après, en opérant la séparation de l'un des nouveaux sels produits au moment du mélange.

« Pour moi, d'après les observations que j'ai présentées de la cohésion dans les dissolutions et les précipitations chimiques, la question ne paraît pas douteuse.

« Je rappellerai d'abord que la solubilité d'un corps solide dans un dissolvant n'est nullement affectée par la différence d'attraction moléculaire entre l'état solide et l'état liquide, que, par conséquent l'échange ne saurait en être affecté non plus.

« Mais à ces considérations, on peut en ajouter d'autres qui me paraissent d'un grand poids.

« L'échange entre les acides et les bases des deux sels peut avoir lieu, suivant Berthollet, de plusieurs manières. En outre de l'insolubilité qui le détermine le plus ordinairement, une différence de fusibilité, de densité, de volatilité, peut tout aussi bien le produire. Or, dans le cas, par exemple, d'une différence de volatilité, on ne peut plus invoquer l'affinité réciproque des molécules comme pour un solide ou même pour un liquide, puisqu'au contraire les molécules du sel qui se sépare sont dans un état de répulsion, et qu'on pourrait aussi démontrer, comme on le fait pour le cas de l'insolubilité, que, dans celui de la volatilité, c'est toujours le sel le plus volatil qui se forme.

« Ainsi l'échange ayant lieu, suivant l'opinion reçue, dans des circonstances très différentes de solubilité, de densité, de fusibilité, de volatilité, l'une d'elles ne peut être la véritable cause de l'échange à l'exclusion des autres, et conséquemment cette cause doit être recherchée ailleurs, hors de ces diverses circonstances.

« Puisque l'échange n'est point déterminée par l'affinité réciproque des acides et des bases, puisque aussi il ne l'est pas non plus par les causes secondaires que nous venons d'énumérer, et que cependant ces dernières opèrent des séparations, il faut de toute nécessité que l'échange les précède, et on ne peut satisfaire à ces diverses causes de séparation, qu'en admettant qu'au moment du mélange, avant toute séparation, il y a un véritable pêle-mêle entre les acides et des bases, c'est-à-dire que les acides se combinent indifféremment avec les bases, et réciproquement ; peu importe l'ordre de combinaison, pourvu que l'acidité et l'alcalinité soient satisfaites, et bien évidemment elles le sont, quelque permutation qui s'établisse entre les acides et les bases.

« Ce principe d'indifférence de permutation (d'*équipollence*) établi, les décom-

positions produites par double affinité s'expliquent avec une très heureuse simplicité. Au moment du mélange de deux sels neutres, il s'en forme deux nouveaux dans des rapports quelconques avec les deux premiers ; et maintenant, suivant que l'une de ces propriétés, l'insolubilité, la densité, la fusibilité, la volatilité, etc., sera plus prononcée pour les nouveaux sels que pour les sels donnés, il y aura trouble d'équilibre et séparation d'un sel, quelquefois même de plusieurs.» (*Annales de chimie*, 2e série, tome LXX, 1839).

Au commencement de ce siècle, d'importantes découvertes parurent révéler aux chimistes la véritable nature de l'affinité. En 1800, Nicholson et Carlisle décomposèrent l'eau par la pile voltaïque ; peu de temps après, ils ajoutèrent à ce résultat la connaissance de la décomposition de certaines solutions métalliques, avec la circonstance remarquable de la séparation de l'alcali aux faces négatives de la pile. Ces expériences furent poursuivies par Cruickshank, Henry, Berzélius et Hisinger, etc. Enfin en 1807, Davy parvint, à l'aide d'un puissant courant électrique, à décomposer les alcalis; il fut ainsi conduit à supposer que les combinaisons et les décompositions chimiques résultent d'attractions et de répulsions électriques. Ayant soumis à un examen attentif les corps qui ont entre eux le plus d'affinité, il remarqua qu'ils développent, en général, de l'électricité, lorsqu'on les met en contact. Il alla alors plus loin, et constata que si l'on élève la température de deux corps en contact et qui tendent à se combiner, la charge électrique de chacun d'eux va toujours en augmentant jusqu'à un maximum ; ensuite, à un certain moment, les deux corps se combinent, et toute tension électrique disparaît. Davy conclut de ses expériences que les corps mis en contact se chargent d'électricité de nom contraire, et en quantité d'autant plus considérable qu'ils ont plus d'affinité ; que la combinaison venant à s'effectuer, les électricités de nom contraire se réunissent, et, que leur réunion produit la chaleur et la lumière que l'on observe presque toujours dans les combinaisons chimiques.

Ampère supposa ensuite que les atomes des corps étaient doués d'une électricité permanente et essentielle à leur existence, qui résidait dans leur intérieur, et que cette électricité déterminait, en décomposant le fluide neutre de l'espace, la condensation autour de chaque atome d'une quantité équivalente d'électricité de nom contraire qui lui formait une espèce d'atmosphère. Par conséquent, les atomes positifs entourés d'une atmosphère négative, et les atomes négatifs ayant leur atmosphère positive, sont en apparence à l'état neutre, car, comme dans la bouteille de Leyde, les électricités intérieures n'ont condensé les électricités extérieures que jusqu'à concurrence de l'état d'équilibre qui représente l'état neutre.

Lorsque les corps sont mis en présence, au moment où ils vont se combiner, les atmosphères de leurs atomes en se réunissant produisent de la chaleur et de la lumière, et les atomes, ne pouvant perdre leur électricité propre, restent intimement unis par l'attraction de leurs électricités intérieures. Si on veut maintenant les séparer, il faut leur restituer leur atmosphère ; c'est ce qu'on opère au moyen de la pile.

Ainsi, pour Ampère, il est inutile d'invoquer le contact des corps pour expli-

quer le développement de l'électricité, puisque les corps sont déjà électrisés auparavant. L'électricité intérieure des atomes constitue l'affinité.

Mais la grande objection faite à ces théories, qui expliquent assez bien les phénomènes apparents des combinaisons chimiques, est qu'un atome d'un même corps se montre tantôt négatif, tantôt positif dans diverses combinaisons.

Berzélius expliqua l'intervention de l'électricité dans les phénomènes chimiques d'une autre manière. La chaleur exaltant si souvent l'action chimique, il se représenta l'état des atomes des corps comme analogue à celui des cristaux de tourmaline, c'est-à-dire électrisés diversement à leurs deux pôles. « Les atomes simples et composés, dit-il, sont électro-polaires ; dans la plupart d'entre eux, un des pôles est doué d'une force prépondérante, dont l'intensité varie suivant la nature des corps.

« Ceux dans lesquels le pôle positif est prépondérant sont appelés *corps électro-positifs* : ceux dans lesquels le pôle négatif prédomine, *corps électro-négatifs*. Les premiers se dirigent vers le courant électrique du côté positif au côté négatif, et les derniers du côté négatif au côté positif.

« Plus la polarité d'un corps est grande, plus aussi prédomine, dans le même rapport, l'une des forces polaires, et plus est grande sa tendance à se combiner avec d'autres corps, surtout avec ceux dans lesquels la polarité opposée est prédominante. Le corps le plus électro-positif, le potassium, se combine avec le corps le plus électro-négatif, l'oxygène, avec une force plus grande que celle qui maintient toute autre combinaison, et cette force d'union ne peut être vaincue directement que par la force d'un courant électrique. Mais on peut la vaincre par des moyens indirects et l'action simultanée de plusieurs agents.

« Il suit de là clairement, que la tendance de réunion est le résultat des rapports électriques dans lesquels se trouvent les atomes : que ces atomes s'attirent par les pôles prédominants opposés, et que, arrivés à un état de mobilité suffisante, ils se justaposent et se retiennent avec une force de même nature que celle qui fait adhérer deux aimants par leurs pôles opposés ; les phénomènes magnéto-électriques nous fournissent des preuves étonnantes de l'intensité de cette force. »

Ainsi, par exemple, si l'on met, dans des circonstances favorables à leur combinaison, de l'oxygène et de l'hydrogène, les pôles négatifs des atomes d'hydrogène se tourneront du côté des pôles positifs des atomes d'oxygène, et les pôles positifs de l'hydrogène se placeront vers les pôles négatifs de l'hydrogène. Les atomes, ainsi orientés, ne peuvent abandonner que l'électricité d'un de leurs pôles, il en résultera, d'une part, que les électricités contraires se réuniront, et, d'autre part, que les électricités en présence et d'espèce contraire se conserveront intactes. La réunion des premières produira la chaleur et l'électricité, qui se développent au moment de la combinaison ; l'influence réciproque des secondes maintiendra les atomes combinés.

« Toute action chimique est donc, dit Berzélius, dans le principe, un phénomène électrique dépendant de la polarité électrique des atomes. Ainsi, tout ce qui paraît être l'effet de ce que nous appelons affinité électrique, ne peut être produit que par une plus forte polarité électrique dans certains corps que dans d'au-

tres. Lorsque la combinaison AB, par exemple, est décomposée par le corps C, qui a une plus grande affinité pour A que pour B, il faut que C ait une plus grande intensité de polarité électrique que B ; ce qui produit une plus parfaite neutralisation entre A et C qu'entre A et B, laquelle peut être accompagnée d'une température si élevée, que le feu se manifeste. B reparaît alors avec sa polarité primitive, qu'il recouvre par la combinaison de A avec C. Si au contraire, de ces trois corps, c'est A qui a la plus faible polarisation, B sera également chassé par C, quoique sans élévation appréciable de la température, uniquement par la plus grande tendance de neutralisation dans C, qui est plus fortement polarisé. Si deux corps AB et CD se décomposent mutuellement, en sorte qu'il se forme deux autres corps AD et CB, la polarisation électrique sera de la même manière mieux neutralisée dans les dernières combinaisons que dans les premières. »

Cette explication si simple de l'affinité fut admise pendant plus d'un quart de siècle; mais on fut ensuite obligé de l'abandonner, lorsque la découverte de faits nouveaux se trouvèrent en complète contradiction avec elle, surtout lorsqu'elle se montra incapable de fournir une base sûre à la chimie organique : parmi ces faits, on peut citer surtout les phénomènes de substitution du chlore et des éléments électro-négatifs à l'hydrogène.

En réalité la théorie de Berzélius n'a fourni que la connaissance de ce fait, que les contrastes chimiques sont en relation étroite avec les contrastes électriques. Mais on ne pouvait en tirer qu'une explication apparente des phénomènes chimiques. Et lorsqu'on chercha, à l'aide de cette théorie, à mesurer l'affinité, on se heurta soit à l'insuffisance des observations, soit à des contradictions avec les faits. Berzélius fut conduit, par des conclusions erronées tirées de sa théorie, non seulement à nier que le chlore était un corps simple, suivant la doctrine de Davy, parce qu'il ne pouvait pas mettre celle-ci d'accord avec sa classification des corps fondée sur le contraste entre les éléments électro-positifs et électro-négatifs, mais encore à combattre les lois de l'électrolyse découvertes par Faraday. Ce ne fut qu'en 1826 qu'il cessa de combattre Davy, lorsqu'il eut entrevu clairement l'analogie entre les acides chlorhydrique et sulfhydrique; et, jusqu'à la fin de sa vie il rejeta la loi de Faraday.

Après la théorie de Berzélius, l'affinité occupe de moins en mois de place dans la science à mesure qu'on approche de notre époque. Mais aujourd'hui, si l'on a abandonné toutes les recherches tendant à faire connaître la cause première de l'affinité, on s'est préoccupé, en revanche, de déterminer et de mesurer ses effets avec le plus grand soin possible,

« Si l'on veut absolument conserver le mot affinité, dit Ste-Claire-Deville, ne le considérons plus comme la force qui préside aux phénomènes physiques. Admettons-le comme représentant une qualité, une propriété qu'ont les corps de se combiner ou de ne pas se combiner dans telles ou telles circonstances, comme les uns sont colorés et les autres ne le sont pas. Quand même nous lui conserverions ce sens restreint, ne le prononçons que le moins possible, de peur de lui donner encore par habitude la signification d'une cause occulte. »

Si l'on mélange 1 vol. de chlore avec 1 vol. d'hydrogène, pesant ensemble 1 gr., puis si on expose le mélange à la lumière solaire, on obtiendra deux volu-

mes d'acide chlorydrique. Par la combinaison des deux gaz, il se sera dégagé *n* calories.

Si maintenant on prend cet acide chlorydrique et si on lui rend les *n* unités de chaleur qu'il a perdu lorsque ses deux éléments se sont combinés, le chlore et l'hydrogène seront mis en liberté, avec leurs propriétés primitives. C'est ce fait que Lavoisier et Laplace exprimaient ainsi : « Toutes les variations de chaleur, soit réelles, soit apparentes qu'éprouve un système de corps en changeant d'état, se reproduisent en sens inverse lorsque le système repasse au premier état. »

C'est, dans l'exemple que nous avons choisi, l'affinité qui sollicite les atomes de chlore et d'hydrogène à se réunir pour se rapprocher intimement. D'après Robert Meyer, l'affinité doit être considérée comme une force attractive qui précipite les atomes les uns sur les autres. Leur choc au moment du rapprochement produirait la chaleur, la lumière, l'électricité.

L'union des atomes une fois accomplie, il faudrait, pour en opérer la séparation, faire intervenir des forces moléculaires capable de les éloigner les uns des autres et de les porter à la limite où l'attraction, devenant nulle ou même négative, cesserait d'agir ou se changerait en répulsion.

Quoiqu'il en soit, cette perte ou ce gain de *n* calorie représente donc l'énergie perdue ou acquise par le système chlore + hydrogène, pour revenir à l'exemple précédent, suivant qu'il passe à l'état d'acide chlorhydrique ou revient à l'état de mélange. Ces *n* calories sont par conséquent l'équivalent ou la mesure des forces d'affinité, travail *dépensé* lorsqu'il sert à désunir les atomes de 1 gr. d'acide chlorhydrique pour en faire du chlore et de l'hydrogène, travail *fourni*, au contraire, par le dernier système, lorsqu'il repasse à l'état d'acide chlorhydrique.

On peut donc considérer la chaleur dégagée ou disparue, lors des transformations chimiques, comme étant la mesure des travaux effectués par l'affinité, ou de l'énergie totale perdue ou gagnée par tout système soumis à une action chimique.

Tel est le principe fécond mis en lumière par les travaux remarquables de M. Berthelot.

M. Berthelot définit ainsi l'affinité : *la résultante des actions qui tiennent unis les éléments des corps composés*. Dans l'étude de cette résultante, on doit tenir compte des actions mutuelles qui peuvent modifier, c'est-à-dire déterminer ou faciliter, soit la combinaison des éléments, soit la décomposition des corps composés. Telles sont la chaleur, l'électricité, la lumière, et même dans certains cas, les effets mécaniques de choc et de pression.

Puisque l'affinité est la force qui maintient intimement unis les éléments des corps composés, on pourrait mesurer cette force en évaluant la difficulté qu'on éprouve à séparer les atomes entre lesquels elle s'exerce. Ainsi l'eau étant difficilement décomposable en ses éléments, on en conclut que l'oxygène a une grande affinité pour l'hydrogène ; le chlore déplaçant l'iode de ses combinaisons avec les métaux, on en conclut que le chlore a plus d'affinité pour les métaux que l'iode, etc.

Mais en suivant cette voie on n'obtiendrait que des déterminations incertaines, qu'il serait impossible de traduire en nombre.

En étudiant, au contraire, les combinaisons chimiques et les phénomènes qui les accompagnent, on peut espérer arriver à une détermination plus rigoureuse, relativement à la mesure des effets de l'affinité. Le plus constant des phénomènes qui accompagnent toute combinaison chimique est le dégagement ou l'absorption de chaleur. On admet aujourd'hui que la chaleur qui se dégage, en général, lorsque deux corps se combinent, provient de la précipitation de leurs atomes les uns sur les autres, sollicités par l'affinité, au moment de la combinaison chimique ; il en résulte un dégagement de chaleur comparable à celui qui a lieu lorsque deux masses sensibles se choquent, quand, par exemple, on frappe l'enclume avec un marteau. « L'affinité, dit Sainte-Claire-Deville, étant la cause, la chaleur dégagée est l'effet produit par cette force, et lui est proportionnelle ; d'où il résulte que si l'on veut prendre l'effet pour la cause et la cause pour l'effet, ce qui est permis ici, on arrive à admettre que l'affinité, en intensité, n'est autre chose que la quantité de chaleur latente (ou d'énergie) enfermée dans les corps. »

Le travail de l'affinité a donc pour mesure la quantité de chaleur dégagée par les transformations chimiques accomplies dans l'acte de la combinaison. Or, la chaleur dégagée dans une réaction est précisément équivalente à la somme de travaux qu'il faudrait accomplir en sens inverse pour rétablir les corps dans leur état primitif.

La chaleur qui se dégage dans l'acte de la combinaison peut être facilement mesurée ; par conséquent, si la nature de l'affinité nous échappe, un de ses effets nous est non seulement parfaitement connu, mais peut être encore mesuré avec exactitude et traduit en nombre. Et comme le disait Verdet : « Ces forces mystérieuses (les affinités), qui semblaient échapper à toute mesure précise, rentrent ainsi sous l'empire de la mécanique générale et deviennent accessibles aux évaluations numériques. Sans doute, on ne peut mesurer leur grandeur propre, c'est-à-dire déterminer les accélérations qu'elles communiquent en un temps donné aux atomes qu'elles sollicitent, mais leur travail, dans la formation ou la destruction d'une combinaison quelconque, peut s'apprécier aujourd'hui avec la même certitude et la même précision que le travail d'une chute d'eau. Soient, par exemple, 1 gr. d'hydrogène et 8 gr. d'oxygène à une température déterminée ; unissons-les par l'action d'une des causes qui ont la faculté de provoquer la combinaison des deux gaz, et ramenons à la température primitive les 9 gr. de vapeur d'eau ainsi formés. La quantité totale de chaleur qui aura été cédée aux corps extérieurs pendant la suite de ces transformations, multipliée par *l'équivalent mécanique de la chaleur*, sera l'expression exacte du travail des affinités, pourvu toutefois que ce phénomène de la combinaison n'ait été accompagné d'aucun développement de travail extérieur, d'aucune communication de force vive à des corps étrangers, d'aucune création de force vive sensible dans les corps eux-mêmes, qui prennent part à l'action chimique. »

Voici l'exposé des principes généraux de la thermo-chimie, telle qu'elle a été constituée par les remarquables travaux de M. Berthelot :

I. — *La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux physiques et chimiques* (changements d'état physique ou de condensation, combinaisons, décompositions, etc.), *accomplis dans cette réaction.*

Cette quantité de chaleur est mesurée en *calorie*, c'est-à-dire qu'elle est rapportée à la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 1 gr. d'eau. On prend, dans cette évaluation en calories, le gramme comme unité de poids des substances en réaction.

Si on unit 35 gr.,5 de chlore avec 1 gr. d'hydrogène, on obtient un composé, l'acide chlorhydrique, qui occupe le même volume que ses composants, et il se dégage 22 calories. Dans ce cas, le travail physique est nul, et le travail chimique est représenté par $22 \times E$, E étant l'équivalent mécanique de la chaleur.

Ce cas n'est qu'un cas particulier, et généralement il s'accomplit, en même temps que la réaction chimique, un travail physique dont il faut tenir compte.

Si on unit 8 gr. d'oxygène avec 1 gr. d'hydrogène, on obtient de l'eau ; deux cas peuvent se présenter : 1° on opère sous pression constante, et il n'y a pas de changement d'état ; 2° un changement d'état a lieu.

Dans le premier cas, 3 volumes des gaz primitifs sont réduits à 2 volumes ; cette réduction représente un certain travail dû à des forces extérieures, telles que la pression atmosphérique. La chaleur dégagée par la formation de 9 gr. d'eau en vapeur, sous pression constante, est égale à 29,5 calories, à la température de 0° et sous la pression de $0^{m},004$, pression nécessaire pour que l'eau conserve l'état gazeux à la température 0°.

Dans le deuxième cas, c'est-à-dire lorsqu'on opère à la température et sous la pression ordinaires, l'eau formée prend l'état liquide. La chaleur dégagée est alors égale à 34,5 calories, car elle comprend non seulement la chaleur correspondante au travail chimique proprement dit, opéré à volume constant, mais encore celle qui répond aux travaux physiques effectués : réduction des gaz constituants de 3 volumes à 2, puis condensation de l'eau produite ; le dernier effet représente, à 0°, + 5 calories.

On doit donc tenir compte, dans la mesure de la chaleur dégagée ou absorbée, de l'état des corps après la réaction, des effets mécaniques extérieurs et de la température à laquelle on opère.

II. — *Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques et chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système ; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.*

Ainsi on peut déterminer la transformation du carbone et de l'oxygène en acide carbonique par deux voies différentes, soit en opérant directement :

$$C + O^2 = CO^2$$

ce qui dégage 47 calories pour 6 gr. de carbone (diamant), et 16 gr. d'oxygène ;

Ou bien, en formant d'abord de l'oxyde de carbone :

$$C + O = CO$$

ce qui dégage 12,9 calories ;

Puis, en changeant l'oxyde de carbone en acide carbonique :

$$CO + O = CO^2$$

ce qui dégage 34,1 calories.

La somme des deux nombres, 34,1 et 12,9 = 47 calories. La quantité de calories dégagées est donc la même dans les deux cas, soit qu'on forme directement l'acide carbonique, soit qu'on passe d'abord par un état intermédiaire, l'oxyde de carbone, pour arriver ensuite à l'état final, l'acide carbonique.

III. Principe du travail maximum. — *Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère (chaleur, lumière, électricité), tend vers la production du corps, ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*

Ce principe permet de prévoir un grand nombre de réactions quand on connaît les quantités de chaleur que les éléments en présence peuvent développer par leurs combinaisons.

On déduit de ce principe le Théorème de la nécessité des réactions : *Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire, et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement si elle dégage de la chaleur.*

La connaissance de la chaleur de combinaison du chlore, du brome et de l'iode avec l'hydrogène, par exemple, permet de prévoir les déplacements de ces métalloïdes les uns par les autres.

On a :

$H + Cl = HCl$ avec dégagement de 22 calories
$H + Br = HBr$ — 13,5 —
$H + I = HI$ — 0,8 —

Le chlore, dégageant plus de chaleur que le brome et l'iode en se combinant avec l'hydrogène, déplace ces deux éléments dans l'acide bromhydrique et dans l'acide iodhydrique ; le brome, par la même raison, déplace l'iode dans l'acide iodhydrique.

Il existe deux ordres de combinaisons, savoir :

1° *Les combinaisons dont la formation directe*, et au moyen des corps composants pris à l'état de liberté, *a lieu avec dégagement de chaleur* ; elles s'effectuent en vertu d'un travail positif des affinités, c'est-à-dire qu'il y a *perte d'énergie en passant du corps composant au corps composé.*

Réciproquement, la décomposition de la combinaison exige une dépense de travail, laquelle s'exprime d'ordinaire par une absorption de chaleur : pour reproduire les corps primitifs, il faut restituer au système l'énergie perdue.

Ces combinaisons sont, en général, les seules qui prennent naissance sans l'intervention d'un travail accompli par quelque agent extérieur.

Tantôt elles se forment directement et dès la température ordinaire, tantôt

elles ne se produisent pas d'elles-mêmes dans les circonstances ordinaires, et souvent un agent auxiliaire (chaleur, lumière, électricité, etc.), est nécessaire pour effectuer le travail préliminaire qui provoque la combinaison ; mais la combinaison, une fois provoquée, s'accomplit et se poursuit d'elle-même.

Les combinaisons qui se forment avec dégagement de chaleur sont dites *exothermiques*.

2o *Les combinaisons dont la décomposition donne lieu à un dégagement de chaleur ;* il y a *perte d'énergie en passant du corps composé à ses composants.*

Réciproquement, la formation directe de ces combinaisons exige une certaine dépense de travail, c'est-à-dire qu'elle répond à une absorption de chaleur. Mais il ne faudrait pas croire que la chaleur ait été absorbée par le simple fait du rapprochement des molécules. Son absorption répond à un travail effectué pour disposer les dites molécules suivant un arrangement particulier. On peut avoir une idée de ces composés en les comparant à un ressort tendu : pour bander le ressort il faut exécuter un travail équivalant à une certaine quantité de force vive, que la détente du ressort fera disparaître. Un tel corps composé renferme plus d'énergie que ses composants mélangés.

Ces combinaisons ont toujours besoin, pour se produire, du concours d'une énergie étrangère (chaleur, lumière, électricité), qui ne se borne point à déterminer la réaction, mais qui fournit l'énergie nécessaire pour constituer la combinaison.

Ces combinaisons sont dites *endothermiques.*

Combinaisons chimiques. — Dans toute combinaison directe, le corps qui tend à se former en définitive, parmi plusieurs composés possibles, est celui qui dégage le plus de chaleur.

Par exemple, le bioxyde d'azote, en s'unissant avec 1 équivalent d'oxygène, forme directement et à froid l'acide azoteux gazeux :

$$AzO^2 + O = AzO^3$$

en dégageant 10 calories.

Mais, avec 2 équivalents d'oxygène, le bioxyde d'azote forme toujours directement et à froid, le gaz hypoazotique :

$$AzO^2 + 2O = AzO^4$$

en dégageant 17 calories.

C'est donc ce dernier composé qui doit prendre naissance et qui se forme réellement, en présence d'un excès d'oxygène.

En outre, l'acide azoteux et l'oxygène doivent se combiner et se combinent en effet, dès qu'ils sont en présence, pour produire l'acide hypoazotique :

$$AzO^3 + O = AzO^4$$

en dégageant + 7 calories.

L'étain, en se combinant à l'oxygène, forme du protoxyde d'étain avec dégagement de 34,3 calories

$$Sn + O = SnO$$

En s'unissant avec 2 équivalents d'oxygène, il forme du bioxyde avec dégagement de 67,9 calories.

$$Sn + O^2 = SnO^2$$

En vertu du 3e principe, ce sera le bioxyde d'étain qui se formera de préférence soit au moyen de l'étain métallique, soit au moyen du protoxyde, lorsqu'on opèrera en présence d'un excès d'oxygène. Seulement les réactions de l'étain métallique sur l'oxygène n'ont pas lieu à froid ; elles exigent, pour se développer, une certaine élévation de température.

Contrairement à l'exemple précédent, lorsqu'on mettra en présence de l'oxygène et de l'hydrogène, c'est le protoxyde, et non le bioxyde, qui tendra à se former, et qui se formera effectivement dans la réaction directe des deux éléments, parce que le protoxyde en prenant naissance dégage plus de chaleur que le bioxyde :

$$H + O = HO + 34{,}5 \text{ calories}$$
$$H + O^2 = HO^2 + 23{,}3 \text{ calories.}$$

Décomposition chimique. — Toutes les fois qu'un composé a été formé avec dégagement de chaleur par l'union directe de ses éléments, il ne se décompose pas de lui-même; il faut faire intervenir une énergie étrangère afin d'effectuer le travail nécessaire pour en séparer de nouveau les éléments. Ces énergies étrangères sont l'*énergie calorifique*, l'*énergie électrique* (courant voltaïque, effluve, étincelle), l'*énergie lumineuse* (décomposition de l'acide carbonique par la chlorophylle), l'*énergie chimique provenant d'une réaction complémentaire* (production des métaux alcalins au moyen des carbonates et du charbon), l'*énergie de désagrégation développée dans la dissolution* qui détermine la décomposition partielle ou totale de certaines combinaisons (sels formés par les acides faibles ou par les oxydes métalliques).

Cependant la destruction d'un composé peut se produire d'elle-même dans deux circonstances, à savoir : si la transformation dans un nouveau composé dégage de la chaleur ; ou bien, si le composé primitif a été formé avec absorption de chaleur.

Ainsi le bioxyde de baryum hydraté se décompose en présence de l'eau en donnant de l'oxygène et du protoxyde hydraté, parce que cette réaction produit de la chaleur :

$$BaO^2 . 7HO + 3HO = BaO . 10HO + O + 5{,}3 \text{ calories.}$$

De même l'azotite d'ammoniaque se détruit de lui-même, en produisant non ses éléments, mais de l'eau et de l'azote, avec dégagement de chaleur :

$$AzO^3 . AzH^3 . HO = 2Az + 2H^2O^2 + 80{,}4 \text{ calories.}$$

Un composé peut aussi se détruire spontanément, en reproduisant ses éléments, lorsqu'il a été formé avec absorption de chaleur : ainsi les oxydes de chlore, le chlorure d'azote font explosion sous les influences les plus légères, parce que ces composés ont été formés avec absorption de chaleur.

Cependant tous les composés formés avec absorption de chaleur ne se détruisent pas nécessairement d'eux-mêmes à la température ordinaire. Un grand nombre d'entre eux (acétylène, cyanogène, bioxyde d'azote, etc.) demeurent indéfiniment stables, leur destruction n'ayant lieu que si elle est provoquée par quelques-unes des énergies étrangères citées plus haut, lesquelles n'intervien-

nent pas pour accomplir le travail de la décomposition, mais seulement pour effectuer les travaux préliminaires qui les déterminent.

Doubles décompositions. — En général, une base hydratée en déplace une autre dans ses combinaisons salines, lorsqu'elle produit plus de chaleur par son union avec les mêmes acides ; tel est le cas des hydrates d'oxydes métalliques, précipités par les oxydes alcalins dissous :

$$Az\,O^5 \,.\, PbO + KO \,.\, HO = Az\,O^5.\, KO + PbO \,.\, HO$$

De même, un acide en déplace un autre, lorsqu'il produit plus de chaleur en s'unissant avec la même base.

Cependant ces relations ne sont vraies d'une manière absolue, que si l'on calcule les chaleurs dégagées par les acides, les bases et les sels, en envisageant tous *ces corps comme séparés des dissolvants et pris dans un même état physique*, l'état solide : enfin en les prenant sous l'état même de combinaison qu'ils peuvent affecter isolément avec le dissolvant.

Ainsi le gaz chlohydrique forme du chlorure de mercure anhydre et déplace le gaz cyanhydrique, en agissant sur le cyanure de mercure sec :

$$HCl + Hg\,Cy = HCy + Hg\,Cl$$

La réaction a lieu avec dégagement de 5,3 calories.

Mais, au contraire, l'acide cyanhydrique dissous déplace l'acide chlohydrique, dans le chlorure de mercure dissous, et forme du cyanure de mercure. Cette réaction inverse s'explique, parce que l'acide cyanhydrique dissous dégage, en s'unissant à l'oxyde de mercure, 15,5 calories ; au lieu de 9,5 calories dégagées par l'acide chlorhydrique étendu. Il doit donc y avoir 6 calories dégagées dans la réaction opérée par voie humide : ce que l'expérience confirme.

En général, *pour qu'une double décomposition soit possible*, immédiatement et entre composés stables et non dissociés, *il faut que la somme totale des diverses réactions chimiques effectuées simultanement soit un dégagement de chaleur.*

Application de la thermo-chimie aux lois de Berthollet. — On connaissait depuis longtemps certaines exceptions aux lois de Berthelot, lesquelles sont restées sans explication satisfaisante jusqu'au jour où M. Berthollet a montré que les influences des phénomènes physiques d'insolubilité et de volatilité ne se vérifient que s'il y a dégagement de chaleur dans les réactions, et qu'elles sont en défaut dans le cas contraire.

Les lois formulées par Berthollet n'ont donc pas le degré de généralité que l'on avait pensé d'abord, et ne peuvent en aucune façon primer le calcul thermique, qui seul peut rendre un compte exact de ce qui se passe dans les réactions, qui obéissent toujours, et dans toutes les circonstances, au principe du *travail maximum* énoncé par M. Berthelot.

Action des acides sur les sels. — 1° La décomposition d'un sel par un acide est complète quand le nouvel acide est plus fixe que celui du sel.

Ainsi, si l'on verse de l'acide sulfurique sur un carbonate, l'acide sulfurique plus fixe que l'acide carbonique, expulse celui-ci :

$$CO^2 \,.\, MO + SO^3 \,.\, HO = SO^3 \,.\, MO + CO^2 + HO$$

De même, l'acide sulfurique décompose ordinairement les azotates avec formation d'un sulfate et mise en liberté de l'acide azotique :

$$AzO^5 . MO + SO^3 . HO = SO^3 . MO + AzO^5 . HO.$$

Mais ces réactions ont lieu, non parce que l'acide sulfurique est plus fixe que les acides carbonique et azotique, mais bien parce qu'elles se font avec dégagement de chaleur. En effet, avec l'acide sulfurique et le carbonate de chaux, on a :

$$CaO.CO^2 + SO^3.HO \text{ (dissous)} = CaO.SO^3 + HO + CO^2 + (160 + 34,5 + 48,5 - 134,6 - 107,4) \text{ calories}$$

Avec l'acide sulfurique et l'azotate de soude, on a :

$$NaO . AzO^5 + SO^3 . HO = NaO . SO^3 + AzO^5 . HO + (163,2 + 41,6 - 88,7 - 96,5) \text{ calories.}$$

2° La décomposition d'un sel par un acide soluble est complète quand l'acide de ce sel est insoluble.

Si l'on verse de l'acide sulfurique, par exemple, dans du silicate de potasse ou de soude, il se forme du sulfate de potasse ou du sulfate de soude soluble, tandis qu'il se précipite de la silice gélatineuse, parce que la réaction a lieu avec dégagement de chaleur :

$$SiO^2 . KO + SO^3 . HO = SO^3 . KO + SiO^2 . HO + q \text{ calories.}$$

Mais, contrairement aux lois de Berthollet, l'acide sulfurique sépare les acides malique et citrique des malate et citrate de chaux, bien que ces sels soient moins solubles que le sulfate de chaux. Cela provient de ce que l'acide sulfurique dégage, en se combinant avec la chaux, plus de chaleur que les acides malique et citrique n'en dégagent en se combinant avec cette base.

3° La décomposition d'un sel par un acide est complète, quand cet acide peut former avec la base du sel un composé insoluble.

Si on verse de l'acide sulfurique dans une solution d'azotate de chaux, il se précipite du sulfate de chaux, parce que la réaction est exothermique :

$$CaO.AzO^5 + SO^3.HO = CaO.SO^3 + AzO^5.HO + (160 + 48,8 - 81,5 - 104,7) \text{ calories.}$$

Pour la même raison, l'azotate d'argent versé dans l'acide chlorhydrique donne un précipité de chlorure d'argent :

$$AgO.AzO^5 + HCl = AgCl + AzO^5.HO + (29,2 + 48,8 - 1,3 - 39,3) \text{ calories.}$$

L'acide oxalique, d'après la loi de Berthollet, devrait décomposer le chlorure de mercure pour former de l'oxalate de mercure insoluble ; c'est, au contraire, l'acide chlorhydrique qui décompose l'oxalate de mercure soluble, parce que, dans ce cas, il y a dégagement de 3,100 calories.

Action des bases sur les sels. — 1° Un sel dont la base est volatile est décomposé complètement par une base fixe.

En chauffant un mélange de sulfate d'ammoniaque et de chaux, on obtient de l'ammoniaque qui se dégage et du sulfate de chaux :

$$AzH^4O.SO^3 + CaO = CaO.SO^3 + AzH^3 + HO + (169 + 12,2 + 34,5 - 157,2 - 66) \text{ calories.}$$

La réaction est endothermique, aussi, n'aura-t elle lieu que sous l'influence d'une énergie étrangère, la chaleur.

2° Un sel dont la base est insoluble est décomposé complètement par une base soluble.

Si on verse de la potasse dans de l'azotate de plomb, on obtient de l'azotate de potasse et de l'oxyde de plomb insoluble :

$PbO.AzO^5 + KO.HO = KO.AzO^5 + PbO + HO + (87,7 + 25,5 + 34,5 - 27 - 116,8)$ calories.

La réaction étant exothermique s'accomplira à la température ordinaire.

3° La décomposition d'un sel par une base est complète, quand cette base peut former avec l'acide du sel un composé insoluble.

En traitant une solution de carbonate de soude par la chaux hydratée, on obtient du carbonate de chaux insoluble et de la soude qui se dissout :

$NaO.CO^2 + CaO.HO = CaO.CO^2 + NaO.HO + (134,6 + 77,6 - 137,6 - 75)$ calories.

La réaction est endothermique, elle n'aura donc lieu que si on chauffe le mélange.

Si, au lieu de liqueurs étendues, on emploie des liqueurs concentrées, c'est la réaction inverse qui se produit : le carbonate de chaux est décomposé par la soude, et il se forme du carbonate de soude et de la chaux hydratée. Le carbonate de soude anhydre, en présence d'une petite quantité d'eau, s'y combine pour former l'hydrate $NaO.CO^2.10HO$, avec dégagement de 3,8 calories ; d'autre part, la soude, en présence d'une petite quantité d'eau, dégage moins de chaleur qu'en se dissolvant dans un grand excès de ce liquide ; en se dissolvant dans 11 équivalents d'eau, elle dégage 3,3 calories, tandis qu'en se dissolvant dans une grande quantité d'eau, elle dégage 9,8 calories. Avec des liqueurs concentrées, on aura la réaction suivante :

$$CaO.CO^2 + NaO.HO \text{ (dissous dans 11 équivalents d'eau)} = NaO.CO^2.10HO \text{ (solide)} + CaO.HO + (138,6 + 75 - 134,6 - 71,1) \text{ calories.}$$

Cette réaction étant exothermique aura lieu, quoiqu'elle soit contraire à la loi de Berthollet.

Action des sels sur les sels. — 1° Deux sels se décomposent complètement, lorsque de l'échange de leurs acides et de leurs bases peut résulter un sel plus volatil que ceux mis en présence.

En chauffant un mélange de carbonate de chaux et de sulfate d'ammoniaque, on obtient du carbonate d'ammoniaque et du sulfate de chaux :

$$CaO.CO^2 + AzH^4O.SO^3 = AzH^4O.CO^2 + CaO.SO^3$$

Cette réaction est conforme aux prévisions de la thermo-chimie.

2° Deux sels en dissolution se décomposent complètement, quand de l'échange des bases et des acides peut résulter un composé insoluble.

Si on mêle une solution de sulfate de potasse et d'azotate de plomb, il se forme du sulfate de plomb insoluble et de l'azotate de potasse :

$KO.SO^3 + AzO^5.PbO = PbO.SO^3 + AzO^5.KO + (107 + 88,7 - 168 - 27)$ calories.

La réaction est exothermique.

D'après cette loi, l'acide oxalique devrait précipiter le chlorure de mercure pour donner de l'oxalate de mercure insoluble; c'est, au contraire, le chlorure de potassium qui dissout l'oxalate de mercure, conformément aux prévisions thermiques.

Il ne nous reste plus, avant de terminer ce chapitre, qu'à faire connaître les idées de Wurtz sur l'affinité.

Les atomes s'attirent les uns les autres, et cette attraction atomique est l'affinité. C'est sans doute une forme de l'attraction universelle, mais elle en diffère par la raison que, si elle obéit à l'influence de la masse, elle dépend aussi de la qualité des atomes ; l'affinité, en effet, est élective. Les atomes par leur agrégation en nombre plus ou moins considérable forment les molécules.

« C'est la cohésion, dit Wurtz, qui maintient les molécules dans leurs sphères ; c'est l'affinité qui maintient les atomes dans les limites plus étroites de la molécule. Mais qui sait, au fond, ces forces sont peut-être de même nature. Seulement, elles agissent à des distances différentes, et, sous l'influence des mêmes causes, elles vont se manifester diversement, donnant lieu, l'une à des phénomènes physiques, et l'autre à des phénomènes chimiques, ces derniers n'étant en quelque sorte que la continuation des autres.

« Fournissez, en effet, de la chaleur à un corps solide formé de molécules ainsi constituées. Elle pourra produire indépendamment d'un travail extérieur, trois effets différents :

« Premièrement, une élévation de température par l'accroissement de l'énergie vibratoire moléculaire ;

« En second lieu, une augmentation de volume par l'écartement des atomes et des molécules, et cet écartement devenant très considérable, un changement d'état ; le solide se fait alors liquide, le liquide se fait gaz. Dans ce dernier cas, l'écartement des molécules est devenu considérable par rapport aux dimensions de ces dernières. Mais quel que soit l'effet physique produit dans cet ordre de phénomènes, la chaleur qui a disparu comme telle a effectué un travail : le mouvement vibratoire qui a été communiqué aux molécules sous forme de chaleur a succombé dans la lutte contre les forces moléculaires ou, en d'autres termes, a produit le travail représenté par la dilatation, la diminution de la cohésion et le changement d'état.

« Ce sont des phénomènes physiques que nous venons d'analyser. La chimie va suivre ; car, en troisième lieu, la chaleur agissant sur les atomes eux-mêmes qui composent la molécule, en amplifie les trajectoires, de telle sorte que l'équilibre qui existait dans le système peut se rompre, les atomes d'un système donné arrivant dans la sphère d'action des atomes d'un autre système. De cette rupture, de ce conflit, vont résulter de nouveaux systèmes d'équilibre, c'est-à-dire de nouvelles molécules. Là commencent les phénomènes de dissociation, de décomposition et, inversement, de combinaison, qui sont du ressort de la chimie ; ils ne sont, comme on le voit, et comme nous l'avons dit plus haut, que la continuation des phénomènes physiques, la même hypothèse, celle de molécules formées d'atomes, s'appliquant aux uns et aux autres avec une égale simplicité.

« C'est la chaleur qui met les atomes en mouvement ; ils en ont absorbé en

se séparant les uns des autres, la rupture de l'équilibre moléculaire qui marque la fin de combinaison ayant exigé la consommation d'une certaine quantité de chaleur. Cette chaleur ainsi absorbée a restitué aux atomes l'énergie qu'ils possédaient avant la combinaison et qui représente l'affinité. Ils vont la perdre de nouveau lorsque, arrivant dans la sphère d'action d'autres atomes, ils fixeront en quelque sorte ces derniers et seront fixés par eux, de manière à former de nouveaux systèmes d'équilibre, de nouvelles molécules, où désormais ils vont vibrer et se mouvoir de conserve. Et cette action est réciproque : la nouvelle combinaison ne peut se former qu'à la condition que les mouvements des atomes qui la constituent s'adaptent en quelque sorte les uns aux autres et se coordonnent, perdant quelque chose en énergie vibratoire et en énergie potentielle. De là le dégagement de chaleur. On voit aussi que cette adaptation doit exiger certaines conditions de modalité. Des mouvements quelconques ne peuvent pas se coordonner de la même façon, et l'harmonie des mouvements moléculaires doit être influencée par le mode des mouvements atomiques. Cette circonstance, jointe aux différences inhérentes à la nature même des atomes, détermine la variété des systèmes d'équilibre ou, en d'autres termes, les différentes formes de combinaison. Là intervient une propriété particulière des atomes très différente de leur énergie chimique. Pour la distinguer de l'affinité, nous avons nommé atomicité cette propriété des atomes. »[1]

ACTION RÉCIPROQUE D'UN SEL SOLUBLE SUR UN SEL INSOLUBLE. — *Coefficients de partage.* — En 1811, Dulong présenta à l'Institut ses *Recherches sur la décomposition mutuelle des sels insolubles et des sels solubles*, dans lesquelles il montra que les sels insolubles peuvent donner lieu à des phénomènes de double décomposition, au contact des sels insolubles, toutes les fois que l'un des sels formés dans la réaction est lui-même insoluble. Il étudia surtout la décomposition des sels insolubles par les carbonates alcalins, et constata, dans tous les cas examinés par lui, la formation d'un carbonate précipité, renfermant la base du sel primitivement insoluble, et la présence dans la liqueur surnageante d'un sel alcalin provenant de l'échange des acides.

Mais ces réactions sont toujours incomplètes, tant que les sels en présence sont employés en proportions équivalentes ; pour décomposer intégralement le sel insoluble, il faut employer un grand excès de carbonate alcalin.

En faisant, par exemple, bouillir du sulfate de baryte dans de l'eau contenant en dissolution un poids équivalant de carbonate de potasse, une partie du sulfate de baryte se transforme en carbonate de baryte, tandis qu'il entrera en dissolution une quantité correspondante de sulfate de potasse. Si on ajoute à la liqueur de petites quantités de potasse caustique, la décomposition pourra être poussée plus loin.

Comme dans tous les cas de décomposition incomplète, cette réaction est limitée par la réaction inverse. En présence d'une solution bouillante de sulfate de potasse, le carbonate de baryte se transforme partiellement en sulfate de ba-

[1] Wurtz : *La théorie atomique.*

ryte, tandis que la potasse séparée de l'acide sulfurique se combine à l'acide carbonique devenu libre. Mais la réaction s'arrête à un moment donné, et ne continue que si on ajoute de nouvelles quantités de sulfate de potasse à la liqueur.

La limite du phénomène varie, comme l'a reconnu Dulong, avec la nature des carbonates insolubles employés.

« Il résulte des faits précédemment exposés, dit Dulong, 1° que tous les sels insolubles sont décomposés par les carbonates de potasse et de soude, mais que l'échange mutuel des principes de ces sels ne peut, dans aucun cas, se faire complètement : ou en d'autres termes, que la décomposition des carbonates n'est que partielle ; 2° que tous les sels solubles dont l'acide peut former un sel insoluble avec la base des carbonates insolubles, sont décomposés par ces carbonates, jusqu'à ce que la décomposition ait atteint une certaine limite qui ne peut plus être dépassée. »

Ces phénomènes ne sont pas en contradiction avec les lois de Berthollet. Dans sa *Statique chimique*, Berthollet dit, en effet, que les alcalis sont capables d'enlever aux sels insolubles, une partie de leur acide. « L'on sait que tous les sels, même ceux qui jouissent de la plus grande cohésion, cèdent à la potasse ou à la soude caustique une portion de leur acide plus ou moins considérable selon les circonstances. Or les carbonates solubles peuvent être considérés comme des alcalis faibles, qui peuvent enlever à tous les sels insolubles une petite quantité de leur acide ; cet effet serait bientôt limité, si l'alcali était pur, par la résistance croissante de la base. Mais celle-ci trouvant dans le liquide un acide avec lequel elle peut former un sel insoluble, elle s'y unit et rétablit ainsi les conditions primitives de l'expérience ; le même effet se produit successivement sur de nouvelles portions de substances, jusqu'à ce que le degré de saturation du liquide soit en équilibre avec la force de cohésion du sel insoluble ; en sorte que moins cette résistance sera grande, et plus la décomposition fera de progrès.

« L'expérience inverse s'explique avec la même facilité. Les carbonates insolubles ont, comme l'on sait, une composition analogue à celle des carbonates solubles : et si la force de cohésion dont ils jouissent diminue l'énergie de l'alcali qu'ils contiennent en excès, elle ne la détruit pas entièrement. Lorsqu'un carbonate insoluble est en contact avec un sel neutre soluble, la base du carbonate doit tendre à partager l'acide du sel neutre ; et si de cette union il peut résulter un sel insoluble, la force de cohésion propre à ce composé en détermine la formation. L'acide carbonique, dont l'élasticité n'est plus vaincue par l'affinité de la base combinée à un acide plus fixe, s'échappe à l'état de gaz ; le même effet se produisant sur de nouvelles quantités, le liquide devient assez alcalin pour absorber l'acide carbonique à son état naissant : il se forme donc du carbonate de potasse ou de soude qui remplace le sel neutre décomposé. La précipitation de l'acide sur le carbonate insoluble et l'absorption de l'acide carbonique par le liquide continuent, jusqu'à ce que la résistance qu'oppose l'excès d'alcali qui s'est développé, à la précipitation de l'acide, fasse équilibre à la force avec laquelle cette précipitation tend à s'effectuer. Alors toute action cesse : de sorte que plus le sel insoluble aura de cohésion, et plus la proportion d'acide enlevée au sel soluble sera grande ». (Dulong, *Annales de chimie*, 1812).

Ce fut Gay-Lussac qui fit, le premier, une expérience célèbre sur ce sujet. Il nêla une dissolution d'acétate de soude à une dissolution de sulfate de fer. .ucun précipité n'apparut. Et cependant une double décomposition a lieu, si-on complète, au moins partielle. En effet, pris séparément, ni l'acétate de oude, ni le sulfate de fer ne donnent de précipité par l'hydrogène sulfuré ; e gaz, au contraire, donne un précipité dans le mélange de ces deux sels. 'ne autre preuve de la décomposition réciproque des deux sels résulte de la einte brune que prend la liqueur : en effet, l'acétate de soude est incolore, le ulfate de fer est incolore, mais vient-on à mélanger les deux solutions, la liqueur rend immédiatement une teinte brune.

Action réciproque de deux sels solubles dans les dissolutions. — En 1853, Malaguti eprit l'idée du coefficient de partage, qui se dégage des expériences de Dulong. Berthollet admettait que *lorsqu'un sel neutre est dissous, et qu'on ajoute un acide à ı dissolution, celui-ci entre en concurrence avec l'acide combiné, l'un et l'autre agis-nt sur la base alcaline, chacun en raison de sa masse comme si la combinaison n'eût ıs existée.*

« L'expression *chacun à raison de sa masse*, dit Malaguti, implique l'idée, si je e me fais pas illusion, que la quantité d'un acide nécessaire pour opérer le artage, sera d'autant plus grande, que l'acide sera faible ; et que si les deux cides sont également énergiques, ils se partageront la base proportionnellement ı nombre de leurs atomes. S'il en est ainsi, il doit arriver que la décomposi-on qui aura lieu entre deux sels dissous, ou dans un couple salin, d'où rien ne sépare, *doit être d'autant plus grande que l'acide et la base les plus forts seront ini-ılement séparés ;* et si tout doit se passer comme si *les combinaisons n'eussent pas isté*, il arrivera que deux expériences inverses donneront le même résultat ; ce ui revient à dire, que si l'on représentait par un coefficient les quantités des ls décomposés dans deux couples salins, contenant les mêmes éléments, mais *versement* distribués, les deux coefficients seraient complémentaires entre eux. »

Pour vérifier ces conclusions, Malaguti fit un choix convenable de deux sels olubles simultanément dans l'eau, sans altération apparente, et dont un seul st complètement insoluble dans l'alcool ; par l'échange complet ou partiel de eurs principes, ils doivent donner naissance à deux nouveaux sels, dont un au noins doit être à son tour complètement insoluble dans l'alcool. En versant dans e dernier liquide la dissolution aqueuse initiale des deux sels, Malaguti obtint n dépôt d'un ou plusieurs sels insolubles, dont l'analyse ordinaire lui indiqua e mode et la mesure de la décomposition primitive.

Malaguti a déterminé par cette méthode le coefficient de décomposition d'un ertain nombre de couples salins. Par coefficient de décomposition, il entend la uantité atomique des deux sels qui se décompose. Ainsi, par exemple, si on père avec 1 équivalent de sulfate de potasse et 1 équivalent d'acétate de soude, , si après l'expérience, on trouve encore les $\frac{64}{100}$ de sulfate de potasse, on dira ue le coefficient de décomposition a été, dans ce cas, égal à 36.

Voici le tableau en deux colonnes donné par Malaguti ; l'une d'elles comprend

les coefficients plus grands que 50 ; l'autre, les coefficients au-dessous de ce nombre.

Couples salins dont le coefficient est supérieur à 50

Noms des sels	Coefficients
Acétate de potasse. Azotate de plomb.	= 92.00
Chlorure de potassium. Sulfate de zinc.	= 84.00
Acétate de baryte. Azotate de plomb.	= 77.00
Chlorure de sodium. Sulfate de zinc.	= 72.00
Acétate de baryte. Azotate de potasse.	= 72.00
Acétate de potasse. Azotate de strontiane.	= 67.00
Acétate de strontiane. Azotate de plomb.	= 65.50
Acétate de potasse. Sulfate de soude.	= 62.00
Chlorure de potassium. Sulfate de manganèse.	= 58.00
Chlorure de potassium. Sulfate de magnésie.	= 56.00
Chlorure de sodium. Sulfate de magnésie.	= 54.50

Noms des sels	Coefficients
Acétate de plomb. Azotate de potasse.	= 9.0
Chlorure de zinc. Sulfate de potasse.	= 17.6
Acétate de plomb. Azotate de baryte.	= 22.0
Chlorure de zinc. Sulfate de soude.	= 29.0
Acétate de potasse. Azotate de baryte.	= 27.0
Acétate de strontiane. Azotate de potasse.	= 26.0
Acétate de plomb. Azotate de strontiane.	= 33.0
Acétate de soude. Sulfate de potasse.	= 36.5
Chlorure de manganèse. Sulfate de potasse.	= 42.5
Chlorure de magnésium. Sulfate de potasse.	= 43.0
Chlorure de magnésium. Sulfate de soude.	= 45.8

Les coefficients les plus élevés, comme on le voit dans ce tableau, appartiennent aux couples salins dans lesquels la base et l'acide les plus énergiques se trouvent séparés avant le mélange. Il n'y a d'exception que pour les deux systèmes où l'acide azotique et l'acide acétique sont opposés à la baryte et à la potasse; les coefficients adoptés semblent indiquer un renversement des affinités de ces deux bases.

M. Gladstone, en 1855, s'est attaché à mesurer les coefficients de partage dans les couples salins par une méthode différente, basée sur la coloration intense de certains sels de sesquioxyde de fer opposée à l'absence de couleur de la plupart d'entre eux.

C'est ainsi que l'action du sulfocyanate de potasse sur les sels ferriques presque incolores, tels que le sulfate, le nitrate, le chlorure, produit aussitôt dans la solution une coloration rouge-sang, par suite de la formation de sulfocyanate ferrique.

Cette transformation est-elle intégrale quand on ajoute le sulfocyanate alcalin au sel ferrique dans les proportions correspondantes à l'équation :

$$Fe^2R^3 + 3KS^2Cy = Fe^2S^6Cy^3 + 3KR.$$

Telle est la question que M. Gladstone s'est attaché à résoudre : la quantité de

lfocyanate formé, dans les diverses circonstances examinées, pouvant d'ail-
ırs être facilement évaluée d'après l'intensité de la coloration.

Le savant anglais a reconnu que le coefficient de décomposition varie suint la nature du sel employé. Si l'on représente par 100 la quantité de sulfoanate ferrique formé, quand on mêle 3 équivalents de sulfocyanate de pose à 1 équivalent de nitrate ferrique, les quantités de sel coloré qui prennent issance quand on remplace le nitrate par le chlorure, le sulfate et l'acétate, se luisent à 89,4, 65,2 et 20.

L'influence de la masse sur la coloration n'est pas moins manifeste. Quand ajoute progressivement des quantités croissantes de sulfocyanate de potasse ıne solution de nitrate ferrique, la coloration augmente d'une façon continue, ıs que la limite de la décomposition soit atteinte après l'addition de 375 équilents de sulfocyanate à 1 équivalent de sel ferrique. L'addition de quantités ccessives de nitrate de fer au mélange primitif de ($Fe^2O^3.3AzO^5 + 3KS^2Cy$) croît de même la coloration. On peut rapporter les résultats de ces deux sés d'expériences à une série unique, dans laquelle la quantité de nitrate ferrie restant constante et égale à un équivalent, la quantité de sulfocyanate allin varie d'une façon continue, et prend successivement toutes les valeurs surieures et inférieures à 3 équivalents.

Quand cette grandeur n'est plus que d'une fraction d'équivalent, la quantité sulfocyanate ferrique formé tend à devenir proportionnelle au poids du sulyanate de potasse et, par suite, à la plus petite des masses chimiques du ıple salin, conformément à une relation générale découverte par M. Berthedans ses études sur l'éthérification. (*Encyclopédie chimique*. Rousseau : *Proétés générales des sels*).

M. Raoult a fait une heureuse application de sa méthode de congélation au rtage des acides et des bases en dissolution.

Soit, par exemple, à déterminer la proportion d'acétate de soude décomposé r l'acide chlorhydrique, lorsqu'on met en présence les deux substances disıtes, en quantités équivalentes, dans une grande quantité d'eau.

Appelons x la fraction d'équivalent d'acide acétique mis en liberté. On aura :

$$NaO.C^4H^3O^3 + HCl = x\,(NaCl + HO.C^4H^3O^3) + (1-x)\,(NaO.C^4H^3O^3 + HCl).$$

D'autre part, les dissolutions de ces divers corps présentent les abaissements température suivants :

2 litres d'eau	+ 1 éq.	ou 58 gr. 5	de NaCl	1,748	degrés
2 —	+ 1 éq.	ou 60	de $HO.C^4H^3O^3$	0,952	—
2 —	+ 1 éq.	ou 82	de $NaO.C^4H^3O^3$	1,580	—
2 —	+ 1 éq.	ou 36,5	de HCl	1,956	—
2 —	+ 1 éq.	d'acétate de soude et d'acide chlorhydrique		2,742	—

Ce dernier abaissement étant la somme des abaissements séparés de l'acide lorhydrique et de l'acétate de soude, on peut écrire :

$$x\,(1,748 + 0,952) + (1 - x)\,(1,580 + 1,956) = 2,472$$

où

$$x = 0,95$$

Donc les 95/100 de l'acide acétique seront déplacés par l'acide chlorhydrique.

M. Raoult a étendu cette méthode à divers couples ; les résultats qu'il a obtenus concordent avec ceux que les méthodes calorimétriques ont fournis à M. Berthelot.

Le coefficient de partage d'un corps entre deux liquides, une fois déterminé expérimentalement, peut servir à reconnaître l'existence et les proportions de ce corps dans l'un de ces liquides.

C'est cette méthode que MM. Berthelot et de Saint-Martin ont appliqué, en 1872, à l'étude de la constitution des sels dissous et du partage des acides entre une même base. Les conclusions de ces deux savants à l'égard des sels acides en dissolution sont les suivantes :

1° Les sels acides formés par les acides monobasiques n'existent pas en dissolution étendue ;

2° Les sels acides formés par les acides polybasiques subsistent, au contraire, mais à l'état de décomposition partielle.

3° La quantité des sels acides qui est décomposée dans leurs dissolutions s'accroît lentement et d'une manière continue avec la dilution ;

4° Elle varie d'une manière continue avec le rapport qui existe entre le sel neutre et l'acide excédant ; et elle varie de telle sorte que la stabilité du sel acide est accrue soit par la présence d'un excès du sel neutre, soit par la présence d'un excès d'acide libre,

Relativement au partage des acides, MM. Berthelot et de St-Martin ont constaté que les acétates alcalins dissous sont à peu près entièrement décomposés par les acides forts, et même par l'acide tartrique ; que l'ammoniaque ne déplace pas les alcalis de leurs combinaisons avec les acides acétique et oxalique, tandis que l'acide oxalique décompose partiellement les dissolutions de chlorure de sodium.

M. Berthelot aborda ensuite ce problème par les expériences thermiques en mesurant les quantités de chaleur que dégage le mélange de deux dissolutions salines.

« Nous allons préciser, par des expériences thermiques, dit M. Berthelot, les notions d'*acides forts* et d'*acides faibles*, de *bases fortes* et de *bases faibles*, demeurées jusqu'ici assez vagues dans l'esprit des chimistes, bien qu'elles reposent sur les observations de déplacement réciproque et de double décomposition, dont il est impossible de méconnaître l'importance.

« Ce qui jette quelque trouble dans l'esprit, c'est que, dans les cas où l'action réciproque est incontestable, elle se traduit, en général, par la séparation physique de l'un des composants du système : c'est-à-dire que l'un des acides se précipite sous forme peu soluble (acides borique, benzoïque, déplacés par l'acide sulfurique) ; ou bien l'un des acides surnage à l'état liquide (acide butyrique) ; ou bien il se dégage à l'état gazeux (acide carbonique à froid ; acide acétique à 120°, etc.).

« Tel est encore le déplacement de l'ammoniaque, corps gazeux, par la potasse, substance fixe.

Le déplacement des oxydes métalliques insolubles par les alcalis dissous ;

Telles sont aussi les formations des sels volatils (chlorhydrate ou carbonate d'ammoniaque), ou insolubles (sulfate de baryte), que l'on peut isoler par double décomposition.

« Dans toutes ces circonstances, il semble que l'action chimique soit déterminée par les caractères physiques du produit qui s'élimine (loi de Berthollet), et spécialement par sa cohésion, c'est-à-dire par une propriété indépendante de la force prétendue des acides et des bases.

« Cependant, dès l'époque de Berthollet, les avis des savants sont demeurés partagés sur la véritable cause de ces phénomènes.

« En effet, on conçoit très bien que la séparation physique de l'un des composants du système, par volatilité ou insolubilité, du moment qu'elle commence à s'effectuer, dirige la réaction dans un sens donné et l'oblige à se poursuivre jusqu'à l'élimination totale dudit composant. Mais le début même de la réaction et la cause qui la détermine demeurent inexpliqués.

« Les uns, tels que Gay-Lussac, ont supposé qu'il existe dans les liqueurs un véritable *pêle-mêle*, une sorte *d'indifférence de permutation* ou *équipollence chimique* entre les acides et les bases, l'état de combinaison ne devenant déterminé qu'au moment même où la précipitation s'effectue.

« Mais il est difficile de concevoir que les acides et les bases puissent coexister, tout en étant séparés au sein d'une même liqueur. S'il en était ainsi d'ailleurs, et c'est là un argument capital, le mélange d'une base dissoute avec un acide dissous ne devrait pas dégager de chaleur : la chaleur se produirait seulement au moment de la constitution du composé salin, sous forme solide ou volatile.

« D'autres savants, guidés plutôt par un certain sentiment des analogies que par des preuves certaines, ont pensé que les acides forts devaient prendre les bases fortes de préférence, même au sein des dissolutions ; mais ils n'ont jamais pu réussir à indiquer d'une manière précise quels caractères définissent la force relative des acides et des bases.

« D'autres enfin ont admis, d'après divers indices de coloration et autres signes analogues, que les bases et les acides se partagent réellement dans les dissolutions, suivant de certains rapports, mal connus d'ailleurs : mais on n'a pu jusqu'à présent fournir à l'appui de cette opinion de preuves bien caractéristiques.

« En résumé, l'état réel de distribution des acides et des bases dans une dissolution demeure inconnu et mal défini. Or tel est le problème que je me suis trouvé conduit à aborder au début de mes recherches sur la statique chimique. » (*Essai de mécanique chimique*, tome II).

Les *acides forts* et les *bases fortes* sont définis par les caractères suivants : leurs dissolutions étendues, mêlées à équivalents égaux, dégagent une quanitté de chaleur à peu près constante (+ 13 à + 16 calories) ; cette quantité de chaleur ne varie que d'une quantité insignifiante, pour l'addition de nouvelles proportions d'eau ou de base dissoute, d'où l'on conclut que l'eau n'a pas d'action décomposante sur les sels formés par l'union des *bases fortes* avec les *acides forts*.

La formation de ces composés à l'état solide, depuis la base hydratée et l'acide hydraté solides, correspond également à un dégagement de chaleur maximum.

Les *acides faibles*, à l'état dissous, ne dégagent dans leur union avec les bases alcalines, que des quantités de chaleur bien inférieures à celle des acides forts. Ce dégagement est de + 10 calories pour 1 équivalent des acides carbonique, hypochloreux, borique, azoteux dissous ; il n'est plus que de + 7,9 à 7,7 pour les acides phénique, arsénieux, sulfhydrique dissous, et descend à + 2,5 à + 2,9 pour l'acide cyanhydrique, le glycocolle et les alcoolates. La chaleur de formation des acides faibles, rapportée à l'état solide, est notablement inférieure à celle des sels des acides forts. Enfin les sels formés par l'union des acides faibles avec les bases alcalines sont décomposés par l'eau d'une façon progressive ; c'est là un caractère très important.

Les acides forts, en se combinant aux bases fortes, donnent des sels neutres qui ne sont pas décomposés par l'eau.

Les acides forts, en se combinant avec l' ammoniaque, donnent des sels qui, à la température ordinaire, ne sont pas décomposés par l'eau d'une manière notable. Cependant cette décomposition, quoiqu'insensible au thermomètre, existe réellement, mais elle ne dépasse pas un ou deux dix-millioniëmes du poids du sel.

Les acides faibles, en se combinant aux bases alcalines, donnent des sels qui, contrairement à ceux des acides forts, sont décomposés par l'eau.

Les sels ammoniacaux fournis par les acides faibles sont très nettement décomposés par l'eau.

Les sels fournis par les oxydes métalliques, c'est-à-dire par des bases généralement très faibles, sont décomposés par l'eau, même lorsque les oxydes sont combinés aux acides forts.

Les sels acides formés par les acides bibasiques sont décomposés incomplètement par l'eau.

Telles sont, en résumé, les résultats des recherches de M. Berthelot sur l'action que l'eau exerce sur les sels.

Il résulte des expériences thermiques de M. Berthelot qu'il y a tantôt partage, tantôt réaction complète, lorsqu'on mélange deux dissolutions salines ; d'une manière générale on peut dire que lorsqu'on a en présence deux bases et deux acides d'énergies différentes, l'acide fort prend la base forte presque complètement.

Le problème est du reste très compliqué, car, lorsque l'on mélange deux dissolutions, les hydrates multiples de chacun des deux sels entrent en conflit avec les hydrates des autres sels, de manière à donner naissance à quatre sels distincts, aux hydrates de chacun d'eux et à divers sels doubles.

Mais il paraît résulter des expériences de M. Berthelot qu'il y a action chimique réelle, soit qu'on mélange deux sels stables à acide et à base différents, soit qu'on mélange les deux sels réciproques, c'est-à-dire qu'il coexisterait toujours dans la liqueur quatre sels. C'est ainsi qu'on peut se représenter, par exemple, du chlorure de potassium mélangé avec de l'azotate de soude, ou le mélange inverse. Mais ces cas très importants sont malheureusement ceux qui peuvent le moins s'élucider par la thermo-chimie, parce qu'ils se trouvent ne correspondre qu'à des quantités de chaleur dégagée ou absorbée excessivement faibles.

Cette méthode donne, au contraire, d'excellents résultats toutes les fois que les dissolutions salines peuvent donner naissance à des sels qui sont à l'état de décomposition partielle et inégale les uns par rapport aux autres. En voici quelques exemples : Le sulfate d'ammoniaque et le carbonate de potasse mêlés à l'état de dissolution se décomposent presque complètement. Tout s'explique en admettant que le sulfate d'ammoniaque éprouve en présence de l'eau une trace de décomposition en acide et alcali libres ; dès lors l'addition de carbonate de potasse trouble l'équilibre qui existait entre l'acide libre et l'ammoniaque d'une part ; l'eau et le sulfate neutre d'ammoniaque, d'autre part. L'acide sulfurique disparaît parce qu'il ne peut subsister en présence du carbonate de potasse sans former une dose équivalente de sulfate de potasse. L'équilibre primitif est ainsi troublé : une nouvelle portion de sulfate d'ammoniaque se décompose avec formation d'une nouvelle trace d'acide libre, et la même action se reproduit jusqu'à ce que tout le sulfate d'ammoniaque soit changé en sulfate de potasse.

Le sulfate de fer et l'acétate de soude, d'après les expériences thermiques, se changent à peu près complètement en sulfate de soude et en acétate de fer. Cette décomposition vient de ce que le sel métallique dissous ne doit pas être regardé comme un simple mélange de l'eau avec le sel solide. En réalité il se produit un certain équilibre entre ces deux corps, et il en résulte un système complexe, renfermant à la fois le sel neutre et l'eau, d'une part ; une certaine proportion d'acide libre et un sel basique (ou même un oxyde libre), d'autre part. Dès lors, l'acide libre qui contient la dissolution du sel métallique agira sur tout autre sel que l'on ajoutera. Comme c'est un acide fort et qu'on lui oppose l'acide faible de l'acétate de soude, l'acide fort s'unira à la base alcaline de préférence à l'acide faibe, ainsi que le montrerait une expérience directe. Par suite, l'équilibre primitif entre le sel métallique et l'eau se trouve troublé, une nouvelle proportion du sulfate de fer est décomposée en acide libre et sel basique. L'acide sulfurique ainsi mis en liberté réagit encore sur une nouvelle quantité d'acétate de soude, et ainsi de suite jusqu'à transformation complète ou à peu près (Lemoine, *Equilibres chimiques*).

L'action de l'eau sur les sels, pris isolément, est donc la donnée fondamentale de la question que nous occupe en ce moment ; quant à l'action réciproque entre les sels à base et à acide différents, elle en est la conséquence.

M. Ditte a particulièrement étudié la décomposition des sels par l'eau, et a démontré qu'elle a lieu suivant des lois déterminées.

Si on met dans de l'eau à + 12° du sulfate de mercure $HgO.SO^3$ qui est blanc, il se décompose en sulfate basique de mercure $3HgO.SO^3$ qui est jaune, et en acide sulfurique qui se dissout : en ajoutant encore du sulfate de mercure à la liqueur, on voit le sel se décomposer et jaunir, mais on constate qu'au bout d'un certain temps le sel ajouté ne jaunit plus, c'est-à-dire qu'il cesse de se décomposer ; si on cherche alors quelle est la quantité d'acide sulfurique libre contenu dans la liqueur, on trouve qu'elle est de 67 gr. par litre. En répétant cette expérience dans différentes conditions, mais la température restant constamment égale à + 12°, on constate toujours que la décomposition du sel s'arrête lorsque la liqueur renferme 67 gr. d'acide sulfurique libre par litre.

« Il y a alors, dit M. Ditte, équilibre entre l'acide sulfurique dissous et le sulfate basique de mercure qui se trouve au sein de l'eau en sa présence ; équilibre entre deux actions inverses, le dédoublement du sulfate neutre en acide sulfurique et sulfate basique, d'une part ; la combinaison du sulfate basique avec de l'acide sulfurique pour faire du sulfate neutre, d'autre part ; cet équilibre persiste indéfiniment, si les circonstances extérieures ne se modifient pas. »

Si on ajoute alors de l'eau à la liqueur, ce qui revient à lui enlever de l'acide sulfurique, l'équilibre est rompu, et la décomposition du sulfate neutre recommence jusqu'à ce que la liqueur nouvelle contienne par litre 67 gr. d'acide sulfurique libre, puis alors elle s'arrête, et le sel qu'on y ajoute s'y dissout simplement sans se décomposer. Vient-on au contraire à verser dans la liqueur en équilibre de l'acide sulfurique au lieu d'eau, l'équilibre est rompu encore, mais en sens inverse ; le sulfate basique se combine à de l'acide sulfurique libre jusqu'à ce que la quantité de cet acide, qui se trouve dans un litre du liquide, soit redevenue de 67 gr. ; alors l'équilibre est de nouveau rétabli.

Ainsi, la décomposition du sulfate de mercure en sulfate basique et en acide sulfurique est limitée par cet acide sulfurique même ; s'il y a, à + 12°, 67 gr. d'acide sulfurique par litre, le sel se dissout sans se décomposer ; s'il y a moins de 67 gr. de cet acide par litre, le sel neutre se décompose jusqu'à ce que cette quantité soit atteinte ; s'il y a plus de 67 gr., le sel neutre se reforme par la combinaison du sulfate basique avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la quantité libre de ce dernier soit redescendue à la valeur de 67 gr. par litre.

Le phénomène qui se passe à + 12° a lieu à toutes les températures, seulement la quantité d'acide sulfurique libre que 1 litre d'eau doit renfermer pour dissoudre le sulfate neutre sans le décomposer, n'est plus de 67 gr. ; elle augmente avec la température.

Tout ce qui vient d'être dit pour le sulfate de mercure s'applique à tout autre sel décomposable par l'eau.

On voit donc que la décomposition limitée ou dissociation par l'eau s'effectue suivant des lois analogues à celles de la dissociation par la chaleur. En effet, sous l'influence de la chaleur, un composé se dissocie en laissant dégager un élément gazeux, et la réaction s'arrête dès que la tension de celui-ci acquiert une certaine valeur h qui est la tension de dissociation à la température de l'expérience. Si, par une cause quelconque, la pression de cet élément augmente, le composé se reforme et la tension diminue jusqu'à ce qu'elle ait atteint la tension de dissociation ; si, au contraire, la tension diminue, une nouvelle quantité du corps se décompose, et l'élément gazeux se dégage tant que sa tension est inférieure à la tension de dissociation. C'est donc cette dernière qui établit l'équilibre entre les deux réactions inverses possibles.

Il en est de même lorsqu'un sel se décompose sous l'influence de l'eau en abandonnant un élément soluble ; la réaction s'arrête, en effet, dès que le poids de celui-ci, qui se dissout dans 1 litre du liquide, atteint, à la température de l'expérience, une valeur déterminée p. Si alors, pour une cause quelconque, le poids de l'élément mis en liberté vient à augmenter et dépasse p, le composé se réforme jusqu'à ce que la quantité de cet élément, dissous dans un litre du li-

quide, soit redevenue égale à p ; lorsqu'au contraire le poids p diminue, une nouvelle quantité du corps se décompose, jusqu'à ce qu'un litre de liquide renferme le poids p de l'élément soluble. C'est donc aussi le poids p qui établit l'équilibre entre les deux réactions inverses possibles ; il joue, par conséquent, exactement le même rôle que la tension de dissociation dans les décompositions effectuées par la chaleur. Et, de même que le poids de l'élément gazeux qui se sépare dans la dissociation augmente avec la température, de même, lorsqu'un sel se dissocie sous l'influence de l'eau, le poids p de l'élément qui se dissout dans un litre du liquide, lorsque l'équilibre est atteint, est d'autant plus considérable que la température à laquelle on opère est élevée.

Ces lois remarquables, découvertes, comme nous l'avons dit, par M. Ditte, s'appliquent également à la décomposition d'un sel par un liquide quelconque autre que l'eau.

DISSOCIATION.

La plupart des combinaisons chimiques sont détruites par la chaleur à une température plus ou moins élevée ; mais les unes (corps explosifs) sont décomposées brusquement et en totalité, à une température déterminée, en dégageant de la chaleur ; les autres, au contraire, se décomposent progressivement. La décomposition de ces derniers s'accomplit d'une manière régulière, et les produits restant en présence, atteint une limite déterminée pour une certaine température. C'est à ce genre de décomposition que H. Sainte-Claire Deville a donné le nom de *dissociation*.

La dissociation d'un composé peut commencer déjà à une température inférieure à celle qui produit la combinaison de ses composants. C'est ce qui a lieu pour l'eau, par exemple. On a évalué à 2500° environ la température effective produite par la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Or, si l'on porte au-dessus de 1000° de la vapeur d'eau, elle éprouve une décomposition partielle et se trouve mélangée d'oxygène et d'hydrogène, en proportion variable avec la température. Il y a donc de la chaleur absorbée pour produire cette décomposition. Et, en effet, la température produite par la combustion de l'hydrogène calculée pour le cas où les gaz s'uniraient intégralement, devrait être de 6000° au lieu de 2500°. Mais la tendance qu'ont l'hydrogène et l'oxygène à se combiner de nouveau fait que, pour une température déterminée, la dissociation atteint une limite fixe, qui est la tension de dissociation.

Il faut donc distinguer dans les décompositions deux cas bien différents.

1° Les éléments de la substance décomposée ne peuvent pas se recombiner directement à la température à laquelle on opère. Dans ce cas la décomposition est illimitée.

2° Les éléments de la substance décomposée peuvent se recombiner directement. La décomposition est alors limitée par le phénomène inverse, et une portion du composé est continuellement régénérée, à mesure qu'une autre partie est détruite. Les deux réactions inverses, décomposition et reconstitution du corps, ont lieu en même temps, et il s'établit toujours entre elles un certain état d'équilibre. De telle sorte que la proportion du composé à chaque instant régénéré est

égale à la quantité détruite pendant le même temps. C'est cette seconde forme de décomposition que l'on nomme la *dissociation*.

L'eau est décomposée par la chaleur. Grove, en plongeant une boule chauffée au rouge-blanc dans l'eau, vit se dégager autour du métal des bulles d'oxygène et d'hydrogène, qu'il put enflammer à la surface du liquide.

« Cette expérience capitale, dit Sainte-Claire-Deville, qui m'a donné la première idée relatives aux phénomènes calorifiques qui accompagnent la décomposition des corps, est d'une simplicité extrême. Le savant physicien anglais réunissait avec un chalumeau à gaz tonnant une grosse sphère de platine fondante ou au moins incandescente à l'extrémité d'un gros fil du même métal. En plongeant rapidement dans l'eau cette masse violemment chauffée, il se dégage un gaz détonant composé d'oxygène et d'hydrogène, et provenant manifestement de la décomposition de l'eau. L'expérience se fait plus facilement encore en faisant arriver au milieu d'un vase plein d'eau pure un fil de platine rendu incandescent par le passage d'un courant voltaïque très intense : le long de ce fil il se dégage un mélange d'oxygène et d'hydrogène provenant encore de l'eau. L'eau se décompose donc par le seul fait de la chaleur et à une température bien inférieure à celle à laquelle elle se forme, cette température étant de 2500°, et la température de fusion du platine de 1800 à 2000°. Dans les expériences de Grove, ce point n'est même pas atteint, puisque le platine peut être solide au moment où il arrive au contact de l'eau. »

Si l'on chauffe en vase clos de la vapeur d'eau à 1000°, elle éprouve un commencement de décomposition, mais cette décomposition est limitée et cesse dès que la tension du mélange d'hydrogène et d'oxygène, provenant de la vapeur d'eau décomposée, a atteint une certaine valeur de f millimètres. En élevant alors la température, la décomposition partielle augmente, et une portion plus grande d'oxygène et d'hydrogène se trouve mélangée à la vapeur d'eau. Mais cette décomposition est encore limitée, et elle s'arrête lorsque la tension du mélange a acquis la valeur f', supérieure à f. Ainsi, à mesure que s'élève la température T à laquelle on porte la vapeur d'eau, la tension du mélange d'oxygène et d'hydrogène, constante pour une même température, croît avec elle. La tension f des gaz mis en liberté, à la température T, s'appelle *tension de dissociation* pour cette température.

Au contraire, si on refroidit la vapeur d'eau de la température T' jusqu'à la température T, une partie des gaz mis en liberté se recombine, de telle manière que la tension de dissociation qui était f' devienne égale à f, tension de dissociation correspondant à la température T. Lorsque la vapeur d'eau est redevenue par un refroidissement convenable à une température un peu inférieure à celle à laquelle commence sa dissociation, les gaz préalablement séparés se recombinent en totalité.

Lorsqu'un courant de vapeur d'eau traverse un tube chauffé à une haute température, elle ne paraît pas se décomposer, parce que la dissociation qui se produit dans les parties chaudes est suivie d'une récomposition des éléments dans les parties plus froides du tube. Sainte-Claire-Deville, pour mettre cette dissociation en évidence, s'est servi de la propriété que possède l'hydrogène de traverser les cloisons poreuses plus facilement que les autres gaz.

On fixe dans l'axe d'un tube en porcelaine PP' vernie et imperméable (fig. 14) un tube TT' en porcelaine poreuse, puis on remplit les deux tubes de fragments de porcelaine destinés à maintenir la température uniforme dans toute la masse. On place l'appareil dans un fourneau, où il peut être fortement chauffé ; on fait alors arriver dans le tube intérieur TT' un courant de vapeur d'eau, et, dans l'espace annulaire, un courant d'acide carbonique.



Fig. 14. Appareil pour la dissociation de la vapeur d'eau.

Les gaz qui sortent de l'appareil sont reçus, sur une cuve contenant une lessive de potasse, dans des éprouvettes de 1 centimètre de large sur 1 mètre de haut, afin d'absorber l'acide carbonique ; le mélange gazeux qui reste dans les éprouvettes est constitué par de l'oxygène et de l'hydrogène. La vapeur d'eau a donc été partiellement décomposée dans le tube intérieur. L'hydrogène, provenant de la dissociation de l'eau, a traversé, d'après les lois de l'endosmose, la paroi perméable plus vite que l'oxygène, et s'est ainsi trouvé séparé de ce dernier gaz par l'action d'un simple filtre. L'hydrogène se dégage avec de l'acide carbonique à l'extrémité du tube extérieur, tandis que l'oxygène mêlé avec une petite quantité d'acide carbonique se dégage à l'extrémité du tube intérieur.

L'acide carbonique ne sert, dans cette expérience, qu'à entraîner l'hydrogène qui s'est rendu dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes. Sainte-Claire-Deville obtenait ainsi 1 cent. cube environ de mélange détonant par chaque gramme d'eau employée.

Cette dissociation de l'eau peut aussi s'effectuer sans tube poreux ; il suffit, en effet, de faire passer un courant rapide d'acide carbonique saturé de vapeur d'eau dans un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine fortement chauffé, pour constater que la vapeur d'eau a été décomposée en ses éléments. Si on reçoit les gaz, sur la cuve contenant de la potasse, dans les longues éprouvettes qui ont servi pour l'expérience précédente, on voit qu'ils renferment de l'hydrogène et de l'oxygène libres. La quantité des gaz recueillis sans tube poreux, dans le même temps et les mêmes circonstances, est quatre fois moindre que dans la première opération, parce que une portion bien plus forte des gaz hydrogène et oxygène, qui ne sont pas séparés l'un de l'autre par l'action du tube poreux, se recombinent dans les parties moins chaudes de l'appareil.

On peut se demander pourquoi la totalité du mélange détonant ne se transforme pas en eau pendant le refroidissement. Cela tient à la vitesse du courant qui entraîne le mélange dans les parties froides du tube, où la température n'est pas assez élevée pour que l'hydrogène puisse se recombiner avec l'oxygène, surtout lorsque ces deux gaz sont disséminés dans une grande masse de gaz inerte, l'acide carbonique, qui rend le mélange moins combustible.

Pour démontrer la dissociation de certains composés, de l'acide sulfureux,

par exemple, Sainte-Claire-Deville a employé un autre artifice. Il fit usage d'un tube en laiton recouvert par la galvanoplastie d'une couche épaisse d'argent et placé dans l'axe d'un tube en porcelaine chauffé à une haute température dans un fourneau à réverbère.

Après avoir fait passer pendant plusieurs heures, dans l'espace annulaire compris entre ces deux tubes, un courant d'acide sulfureux, tandis que le tube en laiton était traversé par un courant rapide d'eau à + 10° environ, il constata que le tube argenté était sulfuré et qu'il était recouvert, en outre, d'une couche d'acide sulfurique anhydre. L'acide sulfureux s'était donc dissocié en soufre, qui se combinant avec l'argent, avait produit du sulfure d'argent, et en oxygène, qui, par son union avec l'acide sulfureux, avait formé l'acide sulfurique.

Dans cet appareil, connu sous le nom de *tube chaud et froid*, le tube en laiton, quoique entouré d'une atmosphère incandescente, reste tout à fait froid; le soufre, provenant de la dissociation de l'acide sulfureux, refroidi par son contact avec ce tube se trouve ainsi soustrait à l'action de l'oxygène.

Le *tube chaud et froid* a été employé par Ste-Claire-Deville pour constater la dissociation d'un grand nombre de gaz.

La dissociation est un mode très général de décomposition des corps, et la découverte de ce phénomène peut être considérée comme l'une des plus importantes de la chimie.

« Les vues de Newton sur l'affinité, dit Dumas, ont rencontré dans ces derniers temps un appui inattendu et considérable dans les belles et importantes recherches que notre éminent confrère M. Henri Sainte-Claire-Deville a consacrées au phénomène de la dissociation, l'une des plus grandes acquisitions, non seulement de la chimie, mais de la philosophie naturelle.

« Dire, en effet, qu'un liquide volatil mis en rapport avec un espace libre le remplit de sa vapeur, et que la tension de celle-ci augmente ou diminue régulièrement d'une manière continue, selon que la température s'élève ou s'abaisse, rien n'est plus conforme assurément aux lois de la mécanique.

« Mais dire que l'acide carbonique se sépare de la chaux de la même manière : constater qu'il existe une tension de décomposition analogue à la tension des vapeurs, et que l'évaporation d'un liquide ou la décomposition d'un carbonate s'effectuent en vertu des mêmes lois et offrent le même phénomène de continuité, c'est rattacher la combinaison chimique à la cohésion ; c'est prouver que, sous certaines conditions, les lois qui président à l'agrégation ou à la séparation des molécules de la même nature sont également applicables, lorsqu'il s'agit de molécules de nature différente.

« Sans affirmer que, dans tous les cas, la dissociation des composés offre les caractères d'un phénomène continu, il suffit que le cas soit fréquent, ainsi que l'ont prouvé les travaux de notre éminent confrère et ceux de ses élèves, pour qu'il soit permis d'assimiler les séparations moléculaires purement physiques et les séparations moléculaires chimiques, et pour qu'on ait le droit de rattacher désormais l'une à l'autre la cohésion et l'affinité, et toutes les deux à l'attraction universelle. »

CHAPITRE VIII

LIQUÉFACTION DES GAZ.

Van Helmont, au commencement du XVIIe siècle, admettait que les gaz sont des fluides aériformes, incapables d'être réduits à l'état liquide par le refroidissement, tandis que les vapeurs ont besoin du secours de la chaleur pour se maintenir à l'état gazeux. D'après Van Helmont, il existait donc une différence importante dans la constitution des gaz et des vapeurs, et c'est à lui que l'on doit cette distinction, qui s'est maintenue pendant près de deux siècles, entre ces deux espèces de fluides aériformes. Cette différence n'est pas fondamentale, et se réduit simplement à une question de température et de pression,

Lavoisier avait des idées parfaitement exactes sur la nature des gaz et prévoyait la possibilité de les liquéfier. « Supposons, dit-il, que la terre se trouvât transportée tout à coup dans une région beaucoup plus chaude du système solaire, dans une région, par exemple, où la chaleur habituelle serait fort supérieure à celle de l'eau bouillante : bientôt l'eau, tous les liquides susceptibles de se vaporiser à des dégrés voisins de l'eau bouillante, et plusieurs substances métalliques même, entreraient en expansion et se transformeraient en fluides aériformes qui deviendraient partie de l'atmosphère.... Par un effet contraire, si la terre se trouvait tout à coup placée dans des régions très froides, par exemple de Jupiter et de Saturne, l'eau qui forme aujourd'hui nos fleuves et nos mers, et probablement le plus grand nombre des liquides que nous connaissons, se transformeraient en montagnes solides et en rochers très durs...L'air, dans cette supposition, ou au moins une partie des substances aériformes qui le composent, cesserait sans doute d'exister dans l'état de fluide invisible, faute d'un dégré de chaleur suffisant ; il reviendrait donc à l'état de liquidité, et ce changement produirait de nouveaux liquides, dont nous n'avons aucune idée.

« Ces deux suppositions extrêmes, et les conséquences immédiates qui en dérivent font voir clairement : Que *solidité, liquidité, fluidité aériforme* sont trois états différents de la même matière, trois modifications particulières, par lesquelles presque toutes les substances peuvent successivement passer, et qui dépendent uniquement du degré de chaleur auquel elles sont exposées, etc. » (*Vues générales sur la formation et la constitution de l'atmosphère de la terre*).

Le premier gaz qui a été liquéfié est le gaz ammoniac. Van Marum, ayant

comprimé de l'air autour d'une éprouvette remplie de ce gaz et reposant sur la cuve à mercure, vit ce liquide monter peu à peu, puis remplir tout à coup complètement l'éprouvette.

Le même gaz a été condensé en quantité notable par Guyton-Morveau, en 1799, au moyen d'un froid de 50°.

« L'effet du refroidissement sur le gaz ammoniac, dit Morveau, a été éprouvé de la manière suivante :

« On a mis, dans une cornue de verre, le mélange ordinaire de muriate d'ammoniaque et de chaux. La chaux avait été faite exprès de marbre blanc : on avait fait sublimer le muriate d'ammoniaque, dans la vue de le priver, autant que possible, d'eau de cristallisation.

« On a adapté, au bec de la cornue, un appareil composé de deux ballons enfilés et de deux flacons. Les deux ballons étaient vides ; le premier flacon contenait du mercure, le second de l'eau.

« L'appareil étant luté (au lut gras), on a mis le feu sous la cornue, l'air atmosphérique des vaisseaux s'est dégagé. En même temps on a refroidi le premier ballon à — 21°,25, en l'environnant d'un mélange de muriate de soude et de neige.

« La cornue commençant à s'échauffer, on vit se dégager des vapeurs aqueuses, qui se condensaient en liquide dans le col de la cornue, et en glace dans le premier ballon.

« En continuant de chauffer la cornue, le gaz ammoniacal s'est dégagé, et on a observé qu'il s'échappait par le dernier flacon qui contenait de l'eau ; mais on n'apercevait rien dans le second ballon de l'appareil.

« Ce second ballon fut refroidi à — 43°,75 par le mélange de muriate de chaux et de neige. On vit alors des gouttes de liqueur tapisser ses parois. Le froid soutenu à peu près au même degré, ces gouttes se réunirent au fond du ballon.

« Le thermomètre, plongé dans le mélange refrodissant, n'indiquant plus que — 36°,25, la liqueur conservait son état, mais il ne s'en formait pas de nouvelle.

« Le mélange refroidissant fut renouvelé, et le froid porté entre — 41° et — 42° ; on accéléra en même temps le dégagement de l'ammoniaque : la liqueur du second ballon augmenta sensiblement de volume ; il ne s'échappait que très peu de gaz par le dernier flacon, et la pression sur le lut gras du ballon où s'opérait la liquéfaction, fit suinter l'huile du lut dans le ballon même où elle se figea aussitôt.

« On laissa refroidir la cornue, et on attendit que l'appareil reprit la température de l'atmosphère ; à mesure qu'il en approchait, la liqueur du second ballon se réduisait en gaz. Elle fut bientôt réduite à près de moitié de son volume. On se proposait de recueillir le gaz dans un flacon rempli d'eau distillée ; mais au moment où la presque totalité de la liqueur avait repris la forme gazeuse, l'eau remonta subitement dans le ballon ». (*Expériences sur les refroidissements artificiels. Annales de chimie* 1799).

Monge et Clouet liquéfièrent ensuite le gaz acide sulfureux en le faisant arriver, après dessiccation, dans un vase maintenu à — 10°.

Le 13 mars 1823, Faraday, alors assistant chimique de l'Institution Royale, lut devant la Société royale une note *sur le chlore fluide et sur la condensation de divers gaz en liquides*.

« Avant l'année 1810, dit-il, on considérait la subtance solide qu'on obtient en exposant le chlore à une basse température, comme le gaz lui-même condensé. Ce fut sir Humphry Davy qui montra, le premier, que le gaz pur et sec ne se liquéfie pas, même à la température de — 40°, et que le composé en question est un hydrate.

« J'ai profité des derniers froids pour me procurer des cristaux de cette substance, dans la vue de les soumettre à l'analyse. La composition de la substance était à peu près 27,7 de chlore et 72,3 d'eau, c'est-à-dire, 1 proportion de chlore sur 10 d'eau.

« Le président de la Société royale (H. Davy), m'ayant fait l'honneur d'examiner mes conclusions, me suggéra l'idée qu'en exposant la substance à l'action de la chaleur dans un vase clos, on arriverait à des résultats intéressants : les expériences suivantes furent entreprises d'après son désir.

« Je préparai de l'hydrate de chlore, je le séchai aussi bien qu'il fut possible en le pressant dans du papier gris; je l'introduisis dans un tube de verre bouché à l'une de ses extrémités, et je fermai ensuite l'autre, à la lampe, hermétiquement. On n'aperçut aucun changement quand le tube fut placé dans de l'eau à + 15,°5 ; mais à la température de + 37°,8, la substance fusa, le tube se remplit d'une atmosphère d'un jaune intense, et on y remarqua deux substances fluides : l'une, formant les trois quarts de la masse, avait une couleur jaune faible et ressemblait assez à de l'eau ; le quart restant était un fluide jaune intense placé au-dessous du premier, et paraissant n'avoir aucune tendance à se mêler avec lui. A mesure que le tube se refroidissait, l'atmosphère se condensait en un fluide jaunâtre qui flottait, à l'état de pellicule, sur le fluide pâle supérieur, présentant ainsi une apparence fort semblable à celle de chlorure d'azote. A + 21°,1, le fluide pâle se congela. Quant à la portion jaune, elle ne se solidifia pas même à 0°. Chauffé jusqu'à la température de + 37°,8, le fluide jaune parut bouillir et produisit de nouveau l'atmosphère coloré.

« En mettant l'hydrate dans un tube recourbé, fermé aussi hermétiquement, je parvins aisément, après l'avoir décomposé, à distiller le fluide jaune à l'une des extrémités du tube et à le séparer des portions restantes ; de cette manière, j'obtins une décomposition plus complète de l'hydrate. Par le refroidissement, aucun des fluides ne se solidifiait à des températures au-dessus de + 1°,2. La portion jaune n'éprouvait même pas de changement à — 17°,8. Quand on mêlait les deux fluides ensemble, ils se combinaient à des températures inférieures à + 15°,5, et reformaient la substance solide sur laquelle on avait d'abord opéré. Si on coupait le tube dans le milieu au moment où les fluides étaient séparés, il y avait une sorte d'explosion : le fluide jaunâtre disparaissait en totalité, et une puissante atmosphère de chlore était produite. Le fluide pâle, au contraire, restait intact, et, en l'examinant on reconnut qu'il était formé d'une faible solution de chlore dans l'eau, et d'une petite quantité d'acide muriatique provenant probablement de ce que l'hydrate employé n'était pas pur.

Quand on rompait sous l'eau l'extrémité du tube qui renfermait le fluide jaunâtre, on obtenait immédiatement du chlore à l'état de gaz.

« Je pensai d'abord que, dans ces expériences, il s'était formé de l'acide muriatique et de l'oxyde de chlore; ensuite, que deux nouveaux hydrates de chlore avaient été produits ; mais, à la fin, je soupçonnai que la chaleur avait séparé le chlore de l'eau, et qu'il était devenu fluide par l'effet de sa propre pression. En admettant que ces idées fussent exactes, il s'ensuivait que le chlore à l'état de gaz devait, par la compression, donner naissance au même fluide : or, comme l'atmosphère, dans le tube où ce fluide avait été renfermé, n'était pas très jaune à 50 ou 60° Fahr., il me paraissait probable que la condensation nécessaire pour opérer la liquéfaction du gaz ne serait pas au-dessus de celle qu'on peut atteindre à l'aide d'une pompe à compression. Je me procurai, conséquemment, un long tube fermé par un robinet, j'en retirai l'air, je le remplis de chlore, et, en le tenant verticalement, je le mis en communication avec la machine à compression. L'air entra dans le tube, précipita le chlore au fond et produisit une pression d'environ quatre atmosphères. Le tube étant alors refroidi, je vis sur-le-champ se déposer des filaments qui paraissaient être de l'hydrate provenant, suivant toute apparence, de l'eau contenue dans le gaz et les vaisseaux ; mais il se produisit aussi une petite portion de fluide jaunâtre. Comme il était possible que ce fluide contînt une petite portion d'eau, je me procurai un tube et un appareil parfaitement secs. Avant d'y introduire le chlore, j'eus l'attention de le laisser pendant quelque temps sur un bain d'acide sulfurique. Par l'action de la pompe de compression, il ne se forma alors aucun filament solide. Le fluide jaunâtre fut produit, et sa quantité augmenta pendant le refroidissement. Après un certain temps, il disparaissait, en se mêlant à l'atmosphère dont il était chargé. A chaque répétition de l'expérience, on obtenait les mêmes résultats.

« Croyant que j'étais alors en droit de considérer le liquide jaunâtre comme du chlore à l'état liquide, je commençai à examiner ses propriétés. »

Le même jour, sir Humphry Davy lut une note sur la *condensation du gaz acide muriatique en liquide* : « Quand j'engageai sir Faraday, dit-il, à exposer l'hydrate de chlore à la chaleur, dans un tube fermé, il me sembla qu'il arriverait l'une de ces trois choses, savoir : qu'il deviendrait fluide comme un hydrate, ou que l'eau se décomposerait et qu'il en résulterait de l'oxyde de chlore et de l'acide muriatique, ou enfin que le chlore se séparerait condensé. Ce dernier résultat ayant été obtenu, il devait naturellement conduire à d'autres recherches du même genre. J'espère pouvoir, dans une autre occasion, présenter quelques vues générales à ce sujet; je me contenterai aujourd'hui de dire seulement qu'ayant renfermé du muriate d'ammoniaque et de l'acide sulfurique dans un fort tube de verre bouché hermétiquement, j'ai obtenu de l'acide muriatique liquide en faisant agir ces deux corps l'un sur l'autre. Je ne doute pas qu'en substituant du carbonate au muriate d'ammoniaque, on n'obtienne l'acide carbonique liquide, quoique, dans le seul essai que j'ai tenté, le tube se soit brisé. J'ai prié sir Faraday de poursuivre ces expériences et de les étendre à tous les gaz qui ont une densité considérable ou qui sont fortement solubles dans l'eau.

« J'espère que je pourrai bientôt communiquer à la Société le résultat de ces recherches. »

En effet, Faraday lut le 10 avril 1823 à la Société Royale un mémoire *sur la transformation de différents gaz en liquides*, dans lequel il décrivait la liquéfaction d'un grand nombre de gaz.

Liquéfaction de l'acide sulfureux. — « Je renfermai, dit Faraday, du mercure et de l'acide sulfurique concentré dans un tube recourbé. Ayant amené ces deux corps à l'une des extrémités, je la chauffai pendant que je conservai l'autre froide à l'aide de papier gris mouillé. Il se formait du gaz acide sulfureux dans les points où agissait la chaleur ; mais ce gaz se condensait en passant à travers l'acide sulfurique. Toutefois, quand celui-ci fut saturé, l'acide sulfureux finit par atteindre l'extrémité froide du tube et s'y condensa à l'état liquide. Si après avoir laissé le tube se refroidir entièrement, on faisait couler l'acide sulfureux liquide sur le mélange d'acide sulfurique et de sulfate de mercure, une portion était réabsorbée, mais le reste flottait dessus sans se mêler au liquide inférieur.



Fig. 15. — Tube de Faraday

Hydrogène sulfuré. — « Un tube ayant été courbé et fermé à l'extrémité la plus courte, j'y introduisis de l'acide muriatique très fort en me servant d'un petit entonnoir, de manière à remplir presque entièrement le bras le plus court sans mouiller les parois du plus long. Je poussai ensuite une feuille de platine armée de petits rebords jusqu'à la surface du liquide, et je disposai dessus des petits fragments de sulfure de fer, jusqu'à ce que le tube fut à peu près plein. Par ce moyen, j'empêchai que l'action chimique ne commencât avant que le tube eut été fermé. Il est évident que si cette action s'était déjà développée au moment où l'opérateur fermait le tube à la lampe, la pression du gaz, de dedans

en dehors, aurait empêché les parois du verre d'acquérir une force suffisante. Après avoir fermé l'appareil, je fis couler l'acide muriatique sur le sulfure de fer. Au bout d'un ou deux jours, il s'était formé beaucoup de proto-muriate de fer. En plaçant alors l'extrémité propre du tube dans un mélange de glace et de sel, et chauffant l'autre extrémité, quand c'était nécessaire, par un peu d'eau, il se distilla et se déposa de l'hydrogène sulfuré liquide.

Acide carbonique. « Je me suis servi, pour produire de l'acide carbonique liquide, de carbonate d'ammoniaque et d'acide sulfurique concentré : l'opération est d'ailleurs en tout semblable à celle que j'ai décrite pour le cas de l'hydrogène sulfuré. Il faut cependant de plus forts tubes que pour toutes les autres substances. Il n'en est aucune, en effet, qui occasionne des explosions plus fortes et aussi fréquentes. Des tubes qui renfermaient de l'acide carbonique depuis deux ou trois semaines faisaient spontanément explosion quand il venait un petit accroissement dans la température de l'air. Les précautions que les chimistes connaissent, telles que masques de verre, etc, sont nécessaires dans toutes les expériences, et particulièrement quand on opère sur l'acide carbonique.

Oxyde de chlore (A. hypochlorique) « J'obtiens l'oxyde de chlore fluide en enfermant du chlorate de potasse et de l'acide sulfurique dans un tube, et les laissant réagir l'un sur l'autre pendant 24 heures. Après ce temps, l'action avait été intense ; le mélange était d'un brun rougeâtre obscur, et l'atmosphère d'une couleur jaune brillante. Je chauffai alors le mélange jusqu'à + 37° 8 et je refroidis au contraire l'autre extrémité du tube jusqu'à — 17° 8. Le mélange perdit, par degrés, sa couleur obscure, pendant qu'un fluide éthéré se condensait sur la portion froide.

Protoxyte d'azote. « Je pris du nitrate d'ammoniaque, je le rendis aussi dur que possible en le chauffant à l'air jusqu'à sa décomposition partielle. C'est alors seulement que je l'introduisis dans un tube recourbé dont je chauffai l'une des extrémités, tandis que je maintenais l'autre froide. Après avoir répété la distillation de cette manière, une ou deux fois, je reconnus que presque tout le sel avait été décomposé. Cette opération exige beaucoup de soins ; des explosions violentes et très dangereuses ont eu fréquemment lieu lors même que j'employais de très forts tubes.

« Quand l'appareil est refroidi, on trouve qu'il contient deux fluides et une atmosphère très comprimée. Le fluide le plus lourd est de l'eau tenant en dissolution de l'acide et du protoxyde d'azote ; l'autre est du protoxyde d'azote.

Cyanogène. — « Je chauffai une certaine quantité de cyanure de mercure jusqu'à ce que ce sel fut parfaitement sec. J'en introduisis une petite portion dans un tube de verre vert, et je la décomposai, comme dans les autres expériences, en chauffant un des bouts du tube et refroidissant l'autre. Le cyanogène se montra bientôt sous la forme d'un liquide.....

Ammoniaque. — « Pour obtenir l'ammoniaque liquide, il devient d'abord nécessaire de chercher une source de cette substance exempte d'humidité. Je m'arrêtai enfin, après bien des essais, à un composé d'ammoniaque et de chlorure d'argent. Le chlorure d'argent sec absorbe une grande quantité de gaz ammoniac sec : 100 grains du premier condensent 130 pouces du second ; mais la

combinaison ainsi formée se décompose déjà à la température de $+ 37°,7$. Je renfermai une portion de ce composé dans un tube de verre recourbé ; je scellai ce tube à la lampe, je chauffai une des extrémités et je refroidis l'autre à l'aide d'eau et de glace. Le composé ainsi chauffé se fondit et entra en ébullition ; le gaz ammoniacal se dégagea et se condensa, à l'autre extrémité, à l'état liquide. »

En 1824, Bussy liquéfia l'acide sulfureux, en le faisant passer, d'abord à travers un tube rempli de fragments de chlorure de calcium fondu, ensuite dans un matras entouré d'un mélange de deux parties de glace pilée et d'une partie de sel marin ; dans ces circonstances, l'acide sulfureux se liquéfia, sous la simple pression de l'atmosphère et à la température de — 18 à — 20°.

On n'avait, jusqu'alors, liquéfié les gaz qu'en petites quantités, et aucun n'avait pu être solidifié ; en 1835, Thilorier, à l'aide d'un appareil particulier, liquéfia et congéla de grandes quantités d'acide carbonique. L'appareil primitif de Thilorier était en fonte ; après un accident arrivé à l'Ecole de pharmacie, en 1840, accident qui coûta la vie au préparateur Hervy, on perfectionna l'appareil de Thilorier de façon à le rendre capable de supporter des pressions considérables sans se rompre. L'appareil employé aujourd'hui se compose de deux

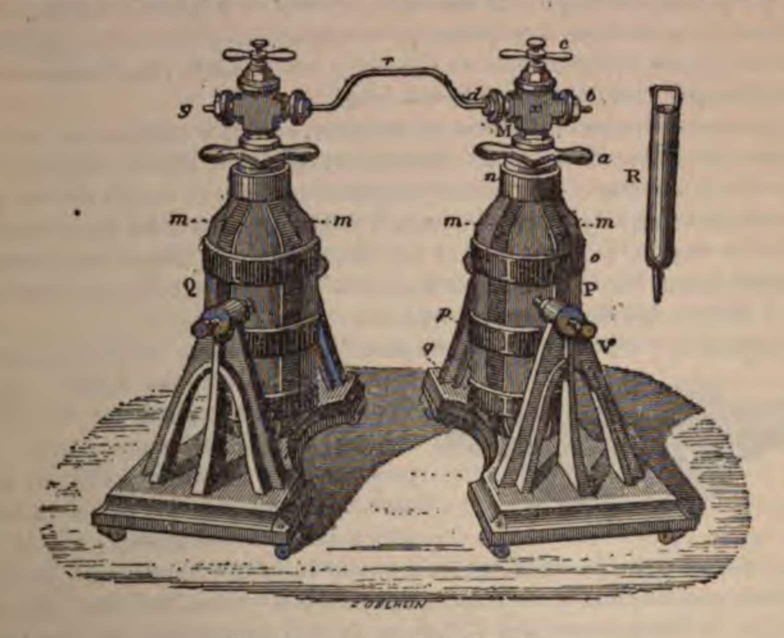


Fig. 16. — Appareil de Thilorier.

réservoirs cylindriques en fonte P et Q (fig. 16) mobiles dans un plan vertical, autour de deux pivots soutenus par des chassis de fonte VV ; ils portent dans le sens de la longueur quatre nervures ayant 1 cent. de saillie sur le reste de la paroi, et une largeur de 8 cent. Des bandes de fer doux *m*, partant du haut des cylindres, s'emboîtent dans le creux formé par deux nervures consécutives,

s'enroulent sur le fond inférieur qui est hémisphérique, puis reviennent sur l'autre face se terminer à l'extrémité d'où elles sont parties. Quatre frettes *n*, *o*, *p*, *q*, également en fer doux, maintiennent fortement ces bandes; elles sont, avant d'être mises en place, portées à la température du rouge, de telle façon qu'en se refroidissant, elles se contractent et exercent une pression considérable sur les bandes et les cylindres. Ces détails de construction assurent la solidité de l'appareil qui doit résister à de hautes pressions.

La tête de chaque cylindre porte un robinet M formé de plusieurs pièces, lequel est serré dans un écrou, taraudé dans la masse de fonte, par une clé *a*. Un conduit vertical traverse le robinet et se bifurque en *x* vers *b* et vers *d*, où se trouvent deux orifices, dont un seul est ouvert à la fois.

Les deux cylindres sont identiques et peuvent être pris indifféremment l'un pour générateur de l'acide carbonique, l'autre pour sa liquéfaction. On enlève le robinet M du générateur et on introduit dans le cylindre, qui a environ 6 litres de capacité, 1.800 gr. de bicarbonate de soude, 3 litres d'eau chauffée à 39° et 1 kil. d'acide sulfurique contenu dans un cylindre de cuivre rouge E (fig. 16), ouvert à sa partie supérieure. On remet ensuite le robinet M en place et on le serre fortement, puis on incline le cylindre en le faisant tourner sur ses deux tourillons, de façon à ce qu'une petite quantité d'acide se déverse du cylindre de cuivre sur le bicarbonate de soude. On incline ainsi progressivement le cylindre jusqu'à ce que tout l'acide soit versé.

En quelques minutes la réaction est terminée, et l'acide carbonique qui s'est dégagé exerçant sur lui-même une énorme pression s'est liquéfié en partie dans le cylindre générateur. On fait alors communiquer celui-ci avec le second cylindre au moyen d'un tube de cuivre *r*, et l'on desserre la vis *d* ; l'acide carbonique distille dans le récipient, où il se liquéfie de nouveau par sa compression. En faisant 5 ou 6 fois la même opération, on peut obtenir dans le récipient jusqu'à 2 litres d'acide carbonique liquide.

Le robinet du récipient *q* porte à sa partie inférieure une tubulure qui plonge dans l'acide carbonique liquide ; en ouvrant un orifice *g*, placé sur le côté du robinet, l'acide carbonique, grâce à la pression qu'il supporte, jaillit en repassant à l'état de gaz. Une partie du liquide seulement redevient gazeux, car le froid produit par ce changement d'état est si considérable que le reste du liquide se solidifie sous forme de flocons blancs, que l'on peut recueillir dans une boîte sphérique de laiton mince (fig. 17), dont chaque hémisphère est muni d'une tubulure garnie de feutre épais, qui sert de poignée. L'acide carbonique liquide pénètre dans l'intérieur de cette boîte par un tube placé tangentiellement à la paroi et vient frapper une petite lame *a*, qui le divise et accélère la vaporisation. La portion qui se gazéifie s'échappe par les trous situés au fond de chacune des hémisphères et par les tubulures qui servent de poignées, tandis que la partie qui se solidifie s'accumule dans la boîte. Un thermomètre placé dans le jet marque — 93°.

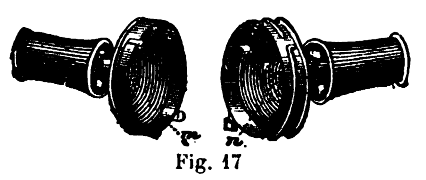


Fig. 17

L'appareil de Natterer, modifié par Bianchi sur les indications de Dumas, se compose d'un réservoir R en fer forgé (fig. 18), auquel se trouve vissé un corps de pompe *c*, dans lequel on fait mouvoir un piston *p* au moyen d'une manivelle. Le gaz arrive dans le corps de pompe par la tubulure *l*, soulève la soupape conique *z* qui ferme l'extrémité inférieure du réservoir, se comprime dans l'intérieur du corps de pompe et se liquéfie sous sa propre pression. Le vase R est entouré d'un récipient M, plein de glace ou d'un mélange réfrigérant, et le corps de pompe qui s'échauffe considérablement par le mouvement rapide du piston est refroidi à l'aide d'un courant d'eau froide circulant dans le manchon M'.

En 1843, Aimé fit d'intéressantes expériences sur la liquéfaction des gaz, en employant la mer comme machine de compression. Son appareil (fig. 19) se compose d'un tube en verre AB long de 4 décimètres, capillaire et recourbé en A et en B, où il est soudé à un autre B C, d'un diamètre intérieur d'environ 1 centimètre et long de 15. La partie A pénètre dans un petit tube D, ouvert à ses deux extrémités et retenu par un fil au tube A.

Fig. 18. — Appareil de Natterer.

Le tube D et l'extrémité du tube A sont logés dans une vessie K nouée solidement auprès du coude A ; cette vessie contient le gaz à comprimer et porte un petit poids G. Le tube et la vessie sont fixés à une baguette en fer L L par des cordes attachées en A, G, B. Le volume intérieur du tube D est d'environ 5 cent. cubes, et celui du gaz contenu dans la vessie est de 2 litres.

En descendant cet appareil à la mer, le gaz est comprimé et ne peut s'échapper, car il est retenu par une colonne de mercure contenue dans le tube B C. L'eau ne peut pas non plus arriver par le tube dans la vessie. Quand le gaz a beaucoup diminué de volume par la pression, le petit poids G, par la tension qu'il exerce sur la vessie sollicite le gaz à se porter dans le tube D.

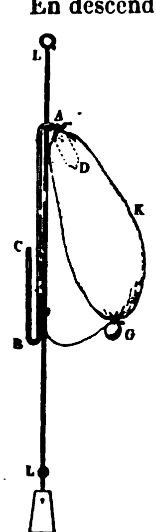


Fig. 19. — Appareil d'Aimé.

Tant que le volume du gaz contenu dans la vessie sera plus grand que la capacité du tube D, la colonne de mercure restera dans le tube B C. Mais dès qu'il sera arrivé au-dessous de cette limite, le mercure remontera et ira se déverser dans le tube D, puis glissera dans le fond de la vessie ; la quantité du mercure qu'on y trouvera indiquera quel était le volume du gaz.

Aimé comprima à 47 atmosphères l'hydrogène bicarboné, le bioxyde d'azote, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et l'oxygène. Ce dernier seul fut assez condensé pour faire entrer le mercure dans la vessie.

L'expérience fut répétée à 88 atmosphères, avec les mêmes substances, et Aimé trouva du mercure dans les vessies contenant l'oxygène et l'hydrogène bicarboné. Le même résultat fut

obtenu avec le bioxyde d'azote pour une pression de 121 atmosphères, et avec l'oxyde de carbone pour celle de 165. L'hydrogène et l'azote n'ont pas été liquéfiées à cette pression.

La mesure de la force élastique de l'oxygène ayant paru trop faible, Aimé reprit ses observations par un procédé différent du premier, et reconnut alors que l'oxygène ne se liquifie pas à 47 atmosphères, pas même à 165. Le nouvel appareil employé par Aimé se compose d'un gros thermomètre à déversement qu'on remplit de gaz et qu'on place dans un éprouvette contenant du mercure (fig. 20). Il est formé de trois gros tubes soudés bout à bout, DC, CB, BA ; le premier est long de 2 décimètres et large de 2 centimètres. L'extrémité D, presque fermée, n'a qu'une ouverture capillaire. Le second tube CB est tiré en pointe, et celle-ci pénètre dans le troisième tube BA presque jusqu'à l'extrémité A. L'éprouvette et le réservoir à gaz sont maintenus par une baguette de fer, à laquelle est attaché le plomb de sonde.



Fig. 20.—Appareil d'Aimé.

Quand on descend cet appareil à la mer, la pression de l'eau fait monter le mercure dans le réservoir, et si la condensation du gaz est suffisante, le mercure déverse dans le tube supérieur BA. La différence entre la capacité intérieure de ce tube et le volume du mercure déversé indique le volume du gaz dans son plus grand état de condensation. Il est facile, connaissant la capacité du réservoir total, de conclure la densité ou le degré de raréfaction du gaz comprimé.

Pour remplir le réservoir de gaz, on commence par y mettre du mercure qu'on verse ensuite dans un récipient plein du gaz avec lequel on veut opérer ; puis on ferme la pointe A, d'abord avec de la cire, et ensuite au chalumeau.

L'ordre de condensation des gaz trouvé par Aimé avec cet appareil fut le même que celui qu'il avait obtenu précédemment ; l'oxygène seul fait exception.

Par une pression de 83 atmosphères, 1 vol. d'oxygène a été réduit dans le rapport de 90 : 1. L'hydrogène bicarboné a été liquéfié par une pression de 124 atmosphères. La condensation a eu lieu dans le rapport de 356 : 1, ce qui donne pour la densité du liquide 0,44, celle de l'eau étant prise pour unité. Le bioxyde d'azote par 165 atmosphères a été réduit dans le rapport de 251 : 1. L'oxyde de carbone à cette pression a été condensé dans le rapport de 180 : 1, et l'oxygène de 160 : 1.

L'hydrogène et l'azote n'ont pu être liquéfiés par 220 atmosphères.

Enfin le gaz fluosilicique, par 105 atmosphères, a été condensé dans le rapport de 350 : 1.

Dans les expériences d'Aimé, les résultats relatifs à l'oxygène sont inconstants et contradictoires ; cela tient à ce que ce gaz comprimé attaque rapidement le mercure.

Avant de continuer l'historique des procédés employés pour la liquéfaction des gaz, nous devons rapporter les expériences de Cagniard de Latour, faites

en 1822, *sur l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée.* Il constata que quelques liquides chauffés dans des tubes de verre hermétiquement fermés paraissent se réduire en vapeur dans un espace de 2 à 4 fois seulement plus grand que leur volume primitif. L'appareil (fig. 21) employé par Cagniard de Latour consiste en un tube EDC d'un millimètre de diamètre intérieur et du calibre le plus égal possible, soudé au tube AB, dont le diamètre intérieur est de 4 millim. 1/4.

L'appareil renfermait du mercure dans la courbure des branches, ainsi que dans une portion de leur longueur.

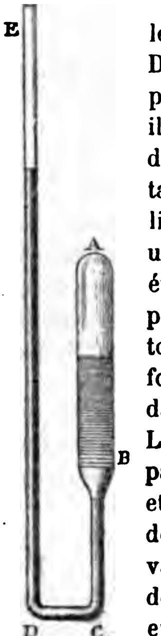


Fig. 21. Appareil de Cagniard de Latour.

Le tube AB, fermé à la lampe, contenait au-dessus du mercure le liquide sur lequel Cagniard de Latour voulait opérer ; le tube DE, également scellé, contenait de l'air sec destiné à évaluer les pressions. L'appareil étant plongé dans un bain fortement chauffé, il arrivait toujours un instant où la couche liquide placée au-dessus du mercure disparaissait entièrement, et la vapeur qui en résultait n'occupait qu'un volume faiblement supérieur à celui du liquide primitif. Ainsi l'éther à 160° se réduisit en vapeur dans un espace moindre que le double de son volume primitif, et, à cet état de vaporisation, il exerçait une pression de 37 à 38 atmosphères dans le tube qui le contenait. L'alcool, à 207°, se réduisit totalement en vapeur dans un espace un peu moindre que trois fois son volume primitif, et, à ce degré d'expansion, il exerçait, dans le tube qui le renfermait, une pression de 119 atmosphères. Le sulfure de carbone, à 220°, passa à l'état de vapeur, en occupant un volume qui était au sien propre dans le rapport de 20 à 8, et en exerçant une pression de 78 atmosphères. Un liquide peut donc, à une température suffisamment élevée, se réduire en une vapeur dont la densité soit 1/2 ou 1/3 de la sienne, et il semble déjà qu'à cette température il n'y ait pas de différence essentielle entre le liquide et la vapeur qui le surmonte.

Cagniard de Latour ne tira aucune conclusion de ses expériences.

En 1845, Faraday entreprit de nouvelles expériences sur la liquéfaction des gaz. Les inductions qu'on pouvait tirer des expériences de Cagniard de Latour et la simplicité apparente de la constitution moléculaire des gaz et des vapeurs lui avaient donné l'espoir de liquéfier ou de solidifier l'azote, l'oxygène et l'hydrogène. Dans ce but, il soumit un certain nombre de gaz à une pression considérable, en même temps qu'à un grand abaissement de température. « Vous vous souvenez, dit Faraday dans une lettre adressée à Dumas, des expériences de M. Aimé, qui fit parvenir au fond de la mer divers gaz, ainsi soumis à une grande pression. Les résultats obtenus ne pouvaient pas être observés dans l'état de compression, et ils furent obtenus d'ailleurs à la température ordinaire. Vous vous rappelez aussi les expériences de M. Cagniard de Latour sur l'éther, par lesquelles il prouve qu'à une certaine température, les liquides se transforment en vapeur sans changer de volume.

« Or, si ce point de liquéfaction est, comme il le paraît être, le plus bas possible avec les corps les plus volatils et les plus légers existant comme gaz, il n'y a que peu ou pas d'espoir de liquéfier des substances comme l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote à aucune pression tant qu'ils seront maintenus à des températures ordinaires, car leur point de liquéfaction est très probablement au-dessous de la température ordinaire, ou même d'une température considérablement abaissée.

« Vous avez par là la clé de ma manière d'expérimenter. »

Pour obtenir la pression, Faraday employa deux pompes à air fixées sur une table. La première avait un piston d'un pouce, et la seconde un piston d'un demi-pouce de diamètre. Elles étaient unies par un conduit disposé de manière à pouvoir, au moyen de la première, chasser les gaz dans la seconde. Cette dernière, à son tour, recevait le gaz déjà comprimé à 10, 15 ou 20 atmosphères, et le chassait, à une pression bien plus forte encore, dans le récipient destiné à le recevoir en dernier lieu.

Les gaz soumis aux expériences étaient préparés ou conservés dans des gazomètres, puis chassés par la pression dans les tubes condensateurs. Quand ils étaient recueillis sur l'eau, et qu'ils pouvaient contenir une certaine quantité de ce liquide, ils passaient, en allant du gazomètre à la pompe, dans un tube de verre épais entouré d'un mélange de glace et de sel à la température de 0°. L'eau venait se condenser dans les deux premiers pouces de la longueur du tube.

Les tubes condensateurs étaient en verre vert à bouteille de 1/6 à 1/4 de pouce de diamètre intérieur, et de 1/42 à 1/30 de pouce d'épaisseur.

Ils étaient disposés de deux manières; les uns, placés horizontalement, étaient munis d'une courbure qui leur permettait de plonger dans le mélange réfrigérant; les autres, disposés comme un siphon renversé, pouvaient aussi, en cas de besoin, être refroidis dans la partie courbée.

Dans la partie droite du tube courbé, et dans la plus longue branche du siphon, on introduisait au besoin des manomètres.

Faraday se servait de douilles et de pièces d'assemblage pour unir les tubes de verre aux pompes. Celles-ci étaient en cuivre et ressemblaient aux pompes à gaz ordinaires; seulement elles étaient petites et faites avec soin. Les douilles étaient terminées par des ouvertures assez grandes pour que les extrémités des tubes de verre y entrassent librement, et portaient à l'intérieur un pas de vis pour faciliter l'adhérence du mastic. Les bouts des tubes étaient rendus rugueux au moyen d'une lime, et, quand on avait à fixer une douille, les deux pièces étaient assez fortement chauffées pour fondre le mastic avant que leurs extrémités fussent présentées l'une à l'autre et ajustées définitivement. Ces jointures pouvaient supporter une pression de 50 atmosphères.

Le refroidissement était produit par le mélange dit de Thilorier, c'est-à-dire par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, soit à l'air libre, soit évaporé dans le vide; dans ce dernier cas, on obtenait des températures voisines de — 110°.

A l'aide de cet appareil, Faraday liquéfia un grand nombre de gaz. Voici ses principaux résultats :

Le gaz oléfiant fut condensé en un beau liquide clair, incolore, transparent, mais il ne fut pas solidifié.

L'acide iodhydrique pur pût être obtenu à l'état liquide et à l'état solide ; il était très clair, incolore et transparent.

L'acide bromhydrique pût aussi être liquéfié et solidifié.

L'acide fluosilicique fût condensé à l'état liquide.

L'acide chlorhydrique se liquéfia aisément, mais ne se solidifia pas.

L'hydrogène sulfuré fut obtenu à l'état d'une masse blanche transparente, cristalline, semblable à du camphre.

L'acide carbonique fut solidifié.

L'acide hypochloreux se solidifia sous forme d'une masse cristalline rouge orangé.

L'hydrogène phosphoré donna un liquide transparent incolore, mais ne se solidifia pas.

Le protoxyde d'azote donna un beau corps cristallin incolore.

L'ammoniaque fournit une substance blanche cristalline.

L'hydrogène arsenié et le chlore furent liquéfiés, mais non solidifiés.

L'acide sulfureux et le cyanogène gelèrent presque immédiatement.

Les seuls gaz qui résistèrent à — 110° furent :

L'azote et le bioxyde d'azote, sous la pression de 50 atmosphères ;

L'oxyde de carbone, sous la pression de 40 atmosphères ;

L'oxygène, sous 58,5 atmosphères.

Le gaz d'éclairage, sous 32 atmosphères ;

L'hydrogène, sous la pression de 27 atmosphères.

M. Berthelot, en 1850, indiqua un moyen commode de liquéfier les gaz par la pression seule, et de produire sans aucun danger des pressions n'ayant d'autres limites que celle de la résistance des vases dans lesquels on les produit. « Pour produire sans péril des pressions n'ayant d'autres limites que celles de la résistance des vases, j'ai pensé à employer, dit M. Berthelot, une méthode indiquée par les académiciens de Florence dans leurs recherches sur la compressibilité de l'eau. Ces savants remplirent d'eau deux boules réunies par un tube capillaire dont un index d'air occupait le milieu, puis ils chauffèrent l'une des boules, et y dilatèrent l'eau afin de comprimer, par l'intermédiaire de l'air, le iiquide contenu dans l'autre. J'ai cru pouvoir appliquer ce procédé à la liquéfaction de l'acide carbonique et des autres gaz.

« Voici comment j'opère : je prends des tubes de verre d'une grande épaisseur, relativement à leur canal intérieur ; je les fais fermer par un bout, remplir de mercure pur, sec et privé d'air ; puis effiler de façon à rendre tout à fait capillaire leur extrémité ouverte, sans diminuer le rapport entre l'épaisseur et le diamètre intérieur (fig. 22).



Fig. 22. — Appareil de M. Berthelot.

« Alors je chauffe le tube dans un bain d'eau, sa pointe ouverte engagée dans

un courant du gaz que je veux comprimer. Le mercure se dilate, une partie ne tarde pas à sortir du tube. Quand la température du bain a atteint 50° par exemple, je refroidis graduellement le tube jusqu'à 0° ; le mercure se contracte, et le gaz reprend la place du liquide sorti par la dilatation. Je retire alors la pointe du courant gazeux, et je la ferme aussitôt en l'étirant à quelques millimètres de son ouverture. Le tube ainsi chargé est replacé dans le bain, dont on porte de nouveau la température à 50°, puis graduellement au-dessus. et l'on observe l'état du gaz dans la partie capillaire placée en dehors du bain à la température ambiante. Le mercure se dilatant comprime de plus en plus le gaz dans la portion capillaire, et peut amener la liquéfaction de certains gaz.

« Ces expériences n'offrent aucun danger : la seule précaution à prendre est de bien faire effiler les tubes dans les conditions susdites ; alors ils se fendent toujours dans la partie élargie remplie de mercure, ce qui se fait sans aucune projection ni explosion. Il est d'ailleurs prudent de ne regarder la partie contenant le gaz, seul point explosif, qu'à travers une plaque de verre ou une large loupe à faible grossissement. »

Dans ces expériences, on peut remplacer le mercure par l'acide sulfurique.

M. Berthelot liquéfia ainsi facilement l'acide carbonique.

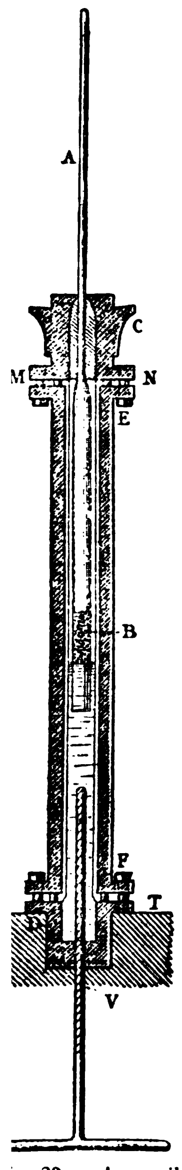
L'appareil ayant été rempli de mercure à 50°, le tube à bioxyde d'azote se fendit à 60°, les tubes d'oxygène et d'oxyde de carbone à 70°, sans présenter de traces de liquéfaction ; l'oxygène avait supporté une pression d'environ 780 atmosphères.

« Si, dit en terminant M. Berthelot, l'insuccès de cette méthode, qui permet d'obtenir des pressions presque indéfinies, se continue, il faudrait peut-être en conclure, comme sir Faraday l'a indiqué dans son dernier mémoire sur cette question, que la pression seule ne peut produire la liquéfaction dans certaines conditions de température. C'est une question que l'on pourrait éclaircir par l'étude des gaz déjà liquéfiés : on les introduirait liquides dans la pointe capillaire de l'appareil que j'ai décrit ; on élèverait la température du gaz jusqu'à disparition totale dans un espace plus ou moins resserré, puis on diminuerait cet espace par la dilatation du mercure. Ou bien, ce qui est l'hypothèse la plus probable dans cet ordre d'idées, au voisinage de la densité du gaz liquide, la pression croîtrait avec une extrême rapidité ; la densité, qui en est fonction, varierait comme l'ordonnée d'une courbe tendant vers son asymptote. Ou bien, peut-être, le gaz pourrait être réduit à un volume plus petit que celui qu'il occupe à l'état liquide » (Berthelot, *Annales de chimie*, 1850).

Drion, en 1859, reprit les recherches de Cagniard de Latour, et observa avec attention le moment où l'on voit disparaître la surface de séparation du liquide et de la vapeur ; il opéra sur des substances telles que l'acide sulfureux, l'éther chlorhydrique, l'acide hypoazotique, etc.

Ayant enfermé, dans un tube de verre à parois très épaisses, une certaine quantité d'éther chlorhydrique, il le chauffa dans un bain d'huile transparente. Au voisinage de 170°, la surface libre n'était plus représentée que par une zone nébuleuse tout à fait indécise et privée de tout pouvoir réflecteur ; cette zone augmenta de largeur dans les deux sens, mais en devenant de moins en moins apparente.

Bientôt le tube parut complètement vide ; la vaporisation totale était alors :hevée. Si l'on a soin de ne faire monter la température qu'avec une excessive nteur, les phénomènes se montrent avec une grande netteté ; on dirait alors ue dans la partie inférieure du tube le liquide volatil se transforme peu à peu ı une sorte de brouillard non élastique et pesant, qui ne se mêle qu'avec une ɛrtaine difficulté à la vapeur élastique qui occupe la région supérieure. En laissant ensuite refroidir le bain, on observe les mêmes apparences, mais dans l'ordre inverse.



ig. 23. — Appareil de M. Andrews.

Drion détermina, en opérant comme ci-dessus, la température de vaporisation totale de l'acide sulfureux dans un espace limité. Ce changement d'état s'accomplit au voisinage de 140° ; il présente d'ailleurs toutes les particularités qui ont été signalées à l'occasion de l'éther chlorhydrique.

Est-on là en présence d'une vapeur ou d'un liquide ? Les recherches de M. Andrews sont venues élucider la question, et montrer, en même temps, pourquoi certains gaz, dit permanents, avaient résisté, dans toutes les expériences précédentes, à la liquéfaction.

L'appareil de M. Andrews se compose d'un tube de verre AB à parois très épaisses (fig. 23), presque capillaire dans la moitié de sa longueur et ayant environ un diamètre double dans l'autre moitié. L'extrémité supérieure de la portion capillaire est fermée, tandis que l'extrémité inférieure du tube est ouverte. On introduit dans ce tube le gaz que l'on veut comprimer, et on ferme avec du mercure. Une armature métallique CMN, qui s'adapte à l'aide de boulons à l'une des extrémités E d'un cylindre en cuivre EF à parois très épaisses et très résistantes, maintient solidement le tube. A l'autre extrémité du cylindre de cuivre se trouve une armature D, dans laquelle passe une vis V, portant une tige métallique qui peut ainsi monter et descendre dans l'intérieur du cylindre rempli d'eau. On comprime l'eau en enfonçant plus ou moins la tige à l'aide de la vis ; cette pression se communique au mercure contenu dans le tube-laboratoire, puis au gaz qui passe alors à l'état liquide. Une disposition particulière permet de maintenir à température constante, à l'aide d'un courant d'eau, la partie capillaire du tube qui sort de l'armature.

M. Andrews a constaté, à l'aide de cet appareil, que la compression détermine la liquéfaction de l'acide carbonique, pourvu que la température soit inférieure à 31° ; au-dessus de 31°, l'acide carbonique peut supporter une pression de 223 atmosphères sans se liquéfier. Inversement, l'acide carbonique soumis à une pression de 145 atmosphères et abandonné au refroidissement se liquéfie lorsqu'il atteint la température de 31°.

Il résulte donc des expériences de M. Andrews qu'il y a pour l'acide carbonique, une limite de température au-dessus de laquelle la liquéfaction devient impossible, quelle que soit la pression à laquelle est soumis le gaz. Il donne à cette limite de température le nom de *point critique.* Mais le point critique n'existe pas seulement pour l'acide carbonique ; tous les gaz présentent des points critiques, qui correspondent à des valeurs déterminées de pression et de température.

En tenant compte du *point critique de température*, au-dessus duquel aucun gaz ne peut être liquéfié, par la pression si grande qu'elle soit, et réunissant l'effet d'une pression considérable à celui d'un grand abaissement de température, M. Cailletet est arrivé à liquéfier les gaz qui, jusqu'à cette époque, étaient considérés comme permanents.

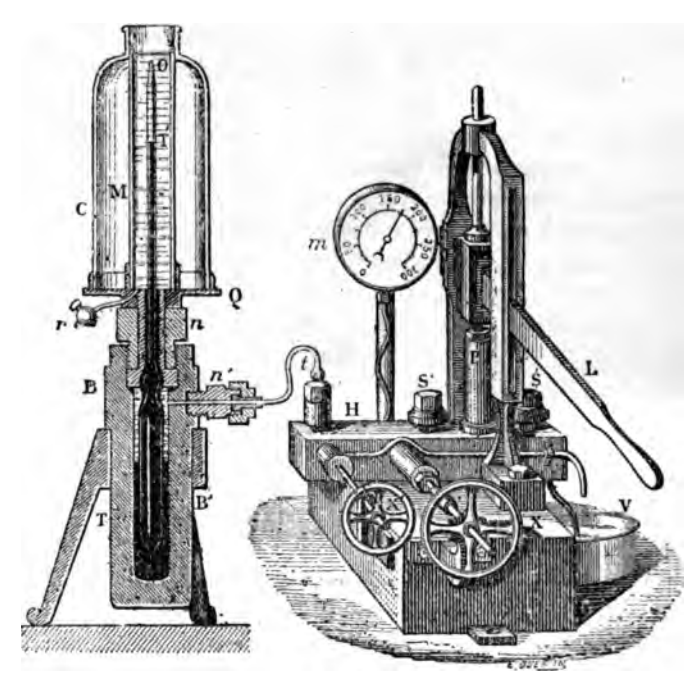


Fig. 24. — Appareil de M. Cailletet.

M. Cailletet, au lieu de produire la liquéfaction comme Faraday et Thilorier par la compression que le gaz exerce sur lui-même dans un vase clos, opère la pression nécessaire à ce changement d'état par un moyen mécanique très simple.

Son appareil se compose d'une cuve en fer forgé B', (fig. 24) assez épaisse pour résister à des pressions de 100 atmosphères et à moitié remplie de mercure ; dans celui-ci plonge une éprouvette TO, dont la partie supérieure capillaire et fermée contient le gaz sur lequel on opère, et dont la partie inférieure ouverte est d'un plus fort diamètre. Cette éprouvette est scellée dans un écrou

n ; sur le côté de la cuve B se trouve un second écrou *n'*, dans le conduit central duquel est fixé un tube *t*, par lequel arrive l'eau refoulée par une pompe P. Cette pompe possède une soupape d'aspiration et une soupape de refoulement, qui sont placées sous les écrous *s* et *s'*. Le piston plongeur, commandé par un volant X, sert à forcer la pression, tandis qu'un robinet, commandé par le volant X', permet de produire la détente du gaz comprimé. Un manomètre *m* indique à chaque instant la pression.

Pour remplir le tube-laboratoire TO (fig. 25), on le dispose horizontalement et on fait arriver le gaz purifié par un tube de caoutchouc *b*. Lorsque tout l'air est expulsé, on ferme à la lampe l'extrémité O et on relève le tube verticalement ;

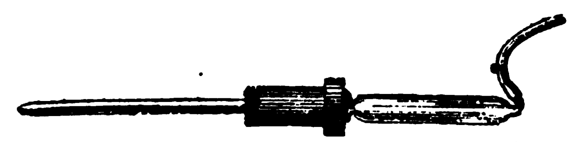


Fig. 25. — Tube laboratoire.

une gouttelette de mercure, qu'on a eu le soin d'introduire d'avance, descend et sert à fermer l'ouverture inférieure. On introduit alors le tube-laboratoire, ainsi préparé, dans la cuve BB', on serre l'écrou *n* et on visse dessus un plateau *q*, portant un manchon M que l'on remplit d'eau froide ou d'un mélange refrigérant, puis on recouvre le tout d'une cloche de cristal C, destinée à arrêter les fragments de verre, si l'éprouvette venait à éclater. On place sous cette cloche C des matières avides d'eau, afin d'empêcher la formation de givre sur le manchon M, lorsqu'il contient le mélange réfrigérant, ce qui gênerait les observations.

On fait alors fonctionner la pompe hydraulique, laquelle puise de l'eau dans un vase V et la refoule par le tuyau *t* ; cette eau comprime le mercure dans la cuve et le fait monter jusque dans la partie capillaire de l'éprouvette. On peut obtenir ainsi une pression de 200 atmosphères, qui peut même atteindre 500 atmosphères si on fait manœuvrer le piston plongeur X.

A une certaine pression, différente pour chaque gaz et suivant la température, on voit un dépôt liquide se former sur les parois intérieures du tube-laboratoire, et s'écouler ensuite à la surface du mercure. A partir de ce moment, le manomètre marque une pression constante, qui est la tension maxima du gaz liquéfié.

M. Cailletet a pu ainsi liquéfier l'acétylène et le bioxyde d'azote (novembre 1877) ; mais pour l'oxyde de carbone, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, qui résistent à des pressions de 300 atmosphères à la température de — 29°, il faut, pour opérer leur liquéfaction, avoir recours au refroidissement produit par la détente brusque des gaz. On comprime le gaz dans le tube-laboratoire, comme précédemment, puis on ouvre le robinet en manœuvrant le volant X'; la pression s'abaissant brusquement à 1 atmosphère, le gaz se détend en produisant un froid d'environ 200° au-dessous du point de départ. Un brouillard se produit dans l'éprouvette, ce qui indique une liquéfaction partielle du gaz. M. Cailletet

est arrivé à liquéfier l'oxyde de carbone et l'oxygène en les comprimant à 300 atmosphères avant d'opérer la détente ; mais dans les mêmes conditions, l'azote et l'hydrogène n'ont présenté qu'une très légère buée, indiquant seulement un commencement de liquéfaction (décembre 1877).

M. Pictet est arrivé également de son côté (décembre 1877), par une série d'expériences indépendantes de celles de M. Cailletet, à opérer la liquéfaction des gaz, à l'aide d'un appareil moins simple, mais beaucoup plus puissant. C'est le gaz qui se comprime lui-même, comme dans l'appareil de Thilorier ; mais le refroidissement est obtenu, d'abord à l'aide d'une vaporisation continue d'acide sulfureux liquide, puis au moyen d'une vaporisation d'acide carbonique ou de protoxyde d'azote préalablement liquéfié par l'acide sulfureux, et enfin par la détente du gaz comprimé sur lequel on opère. Cette méthode est une application des procédés frigorifiques indiqués par MM. Loir et Drion.

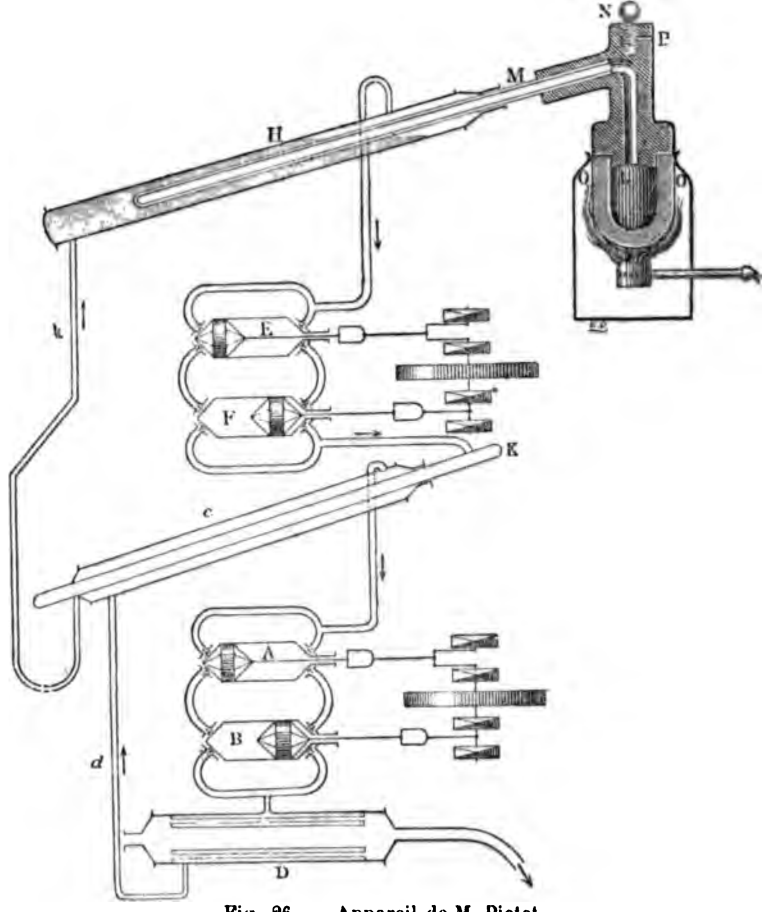


Fig. 26. — Appareil de M. Pictet.

L'appareil de M. Pictet (fig. 26) se compose d'un système de deux pompes

A et B, aspirantes et foulantes, accouplées de façon à ce que l'une aspire dans l'autre; elles agissent sur de l'acide sulfureux contenu dans le réservoir annulaire C.

L'acide sulfureux qui se vaporise est refoulé par les pompes dans un condenseur D, refroidi par de l'eau froide, où il se liquéfie à une pression de 2 atmosphères, et retourne à mesure au récipient C par le tuyau *d*.

Deux autres pompes E,F, identiques aux précédentes, agissent sur de l'acide carbonique contenu dans le récipient annulaire H; elles aspirent l'acide carbonique gazeux et le refoulent dans un condenseur K, enveloppé d'acide sulfureux à — 65°; il s'y liquéfie sous la pression de 5 atmosphères et retourne en H, au fur et à mesure par le tube *k*.

Une cornue de fer L, pouvant résister à une pression de 500 atmosphères, contient du chlorate de potasse; en la chauffant on obtient de l'oxygène pur, qui se rend dans un tube de verre très épais M, de 1 mètre de longueur et situé dans l'axe du récipient H, lequel est à une température égale à — 140°. Un bouchon à vis N permet de découvrir un orifice P, qui communique avec l'atmosphère.

On fait fonctionner ces deux systèmes de pompe pendant 4 heures environ, au moyen d'une machine à vapeur de 15 chevaux. Lorsque tout l'oxygène du chlorate de potasse se trouve dans le tube M, il est soumis à une pression de 320 atmosphères et à un froid de — 140°. A ce moment, on ouvre subitement l'orifice P; l'oxygène s'échappe avec violence, en produisant une détente et une absorption de chaleur telles qu'une partie du gaz se liquéfie dans le tube M, et un jet d'oxygène liquide s'échappe par l'orifice P lorsqu'on incline l'appareil.

En opérant sur de l'hydrogène pur, provenant de la décomposition du formiate de potasse, et en remplaçant l'acide carbonique par du protoxyde d'azote liquide, M. Pictet a condensé ce gaz à — 140° sous une pression de 650 atmosphères. En ouvrant l'orifice P, le gaz liquéfié s'échappa et se solidifia par évaporation; on aperçut alors un jet d'un bleu d'acier et opaque, et on entendit sur le sol du laboratoire un crépitement particulier, rappelant celui d'une grenaille métallique qui tombe à terre. Le jet n'était pas continu, mais intermittent, ce qui prouve que l'orifice était obstrué par de l'hydrogène solidifié.

Les expériences sur la liquéfaction des gaz ont été reprises récemment par MM. Wroblewski et Olszewski; ils ont liquéfié d'abord l'oxygène sans détente, puis l'azote et l'oxyde de carbone avec détente, et ont pu obtenir ces gaz à l'état de liquides statiques, grâce au froid considérable produit par l'ébullition de l'éthylène dans le vide.

Ils compriment le gaz à liquéfier au moyen de l'appareil Cailletet dans un tube de verre AB (fig. 27), dont l'extrémité recourbée plonge dans l'éprouvette contenant l'éthylène liquide.

L'éthylène liquide est renfermé dans un récipient R disposé au milieu d'un mélange réfrigérant composé de glace et de sel marin; à la partie inférieure de ce récipient se trouve un tube à vis qui permet d'établir la communication avec un tube de cuivre *t* enroulé en hélice, qui traverse un cylindre S contenant un

mélange d'acide carbonique solide et d'éther : à la sortie du cylindre S, le

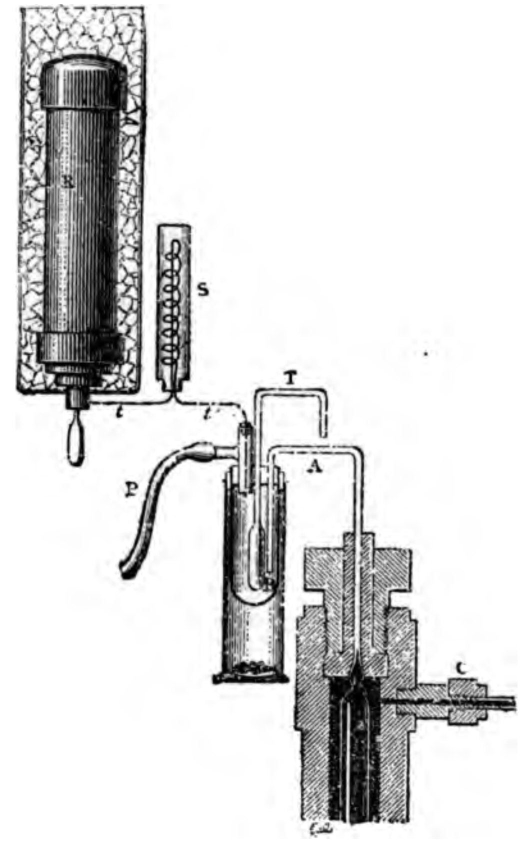


Fig. 27. — Appareil de MM. Wroblewski et Olzewski.

t débouche dans l'éprouvette fermée hermétiquement par un bouchon de cac chouc.

On peut mettre l'éprouvette en communication avec une machine pneum que au moyen d'un tube P, ce qui permet de faire le vide au-dessus de l'étl lène, qui en s'évaporant produit un froid de — 136°.

Voici les pressions sous lesquelles l'oxygène commence à se liquéfier à basses températures :

	Atm.
— 129°,6	27,02
— 131°,6	25,85
— 133°,4	24,40
— 134°,8	23,18
— 135°,8	22,20

L'oxygène liquide est incolore et transparent ; il est très mobile et forme ménisque très net.

L'azote ne se liquéfie pas à — 136° sous la pression de 150 atmosphères ; mais si on fait une détente lente, il se liquéfie à 50 atmosphères.

L'oxyde de carbone se comporte comme l'azote.

L'azote et l'oxyde de carbone liquéfiés sont transparents et incolores.

M. Wroblewski a pu dernièrement obtenir un froid de — 186° environ par l'évaporation de l'oxygène bouillant sous la pression atmosphérique. L'azote comprimé, refroidi dans l'oxygène bouillant et soumis à une faible détente, se solidifie et tombe comme de la neige en cristaux d'une dimension remarquable.

Point critique. — Les expériences de MM. Cailletet et Pictet ont confirmé l'observation d'Andrews, et ont montré qu'il y a une limite de température au-dessus de laquelle toute liquéfaction devient impossible, quelle que soit la compression, et qu'il existe pour chaque liquide volatil une température à partir de laquelle la transformation en gaz est complète quelle que soit la pression. C'est à cette température limite qu'on a donné le nom de *point critique*.

M. Jamin a fait rentrer le fait expérimental du point critique dans la loi générale de vaporisation, en supposant que le point critique n'est autre chose que la température où un liquide et sa vapeur saturée ont la même densité. Voici comment le savant physicien développe cette définition :

« On a rempli, jusqu'à la moitié ou aux deux tiers, un tube de verre épais « avec de l'eau, sous la seule pression de sa vapeur ; on a fermé le tube à la « lampe d'émailleur et on a chauffé jusqu'à 300 ou 400°. D'après les lois con- « nues, la quantité de vapeur superposée au liquide augmente très rapidement, « et sa densité croît dans le même rapport, au-delà de toute limite. D'autre « part, la portion demeurée liquide éprouve une dilatation croissante qui finit « par dépasser celle des gaz. Il est clair que par l'effet de ces variations inver- « ses de densité, on finit par atteindre une température limite où liquide et va- « peur ont la même densité.

« A ce moment ils ne sont plus séparés ; la vapeur ne se réfugie pas dans le « haut, le liquide ne tombe pas dans le bas. On voit tout d'abord le ménisque « disparaître et la surface de séparation cesse d'être distincte, puis la masse « entière se mêler avec des stries ondoyantes et mouvantes, qui accusent un « mélange de densités différentes, et enfin le tout prendre un état homogène « *qu'on suppose être gazeux ;* c'est à ce moment qu'on a atteint le *point critique*, « c'est-à-dire *la température où le liquide et sa vapeur saturée ont la même densité.*

« Mais la loi générale de la vaporisation n'en est pas pour cela brusquement « interrompu. Le liquide continue d'être à son point d'ébullition et d'avoir sa « tension maximum ; s'il n'est plus visible, c'est qu'il est mêlé à un gaz dans « lequel il nage, à cause de l'égalisation des densités ; et, quand la température « continue de s'élever, la tension continue de s'accroître, *en restant maximum* « *jusqu'à l'entière volatilisation* du liquide ; après quoi, mais après seulement, « l'espace cesse d'être *saturé* et la pression d'être *limitée* ; il n'y a plus qu'une « vapeur sèche, qu'un gaz éloigné de son point de liquéfaction. »

DEUXIÈME PARTIE

HISTOIRE
DES MÉTALLOÏDES

ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

DEUXIÈME PARTIE

[ISTOIRE DES METALLOÏDES

ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

CHAPITRE PREMIER

HYDROGÈNE.

hydrogène, bien avant d'être recueilli, avait été entrevu, au XVI[e] siècle, par celse. « L'effervescence qui se manifeste, dit le D[r] Hœfer, lorsqu'on met de et de l'huile de vitriol (acide sulfurique) en contact avec un métal, tel que ·, n'avait pas échappé à cet esprit observateur. Il savait que dans cette ation il se dégage un air « pareil à un vent » (*Luft erhebt sich und bricht r gleich wie ein Wind*), et que cet air se sépare de l'eau dont il est un des élés ».

gaz est le premier que les chimistes renfermèrent dans un vaisseau. Voici nent Boyle décrit cette expérience : « Un petit matras de verre, de la capale trois onces d'eau et pourvu d'un long col cylindrique, est rempli d'enparties égales d'huile de vitriol et d'eau commune. Après y avoir jeté six s clous de fer, nous fermons aussitôt l'ouverture du vase, parfaitement , avec un morceau de diapalme, et nous plongeons le col renversé dans un vase d'une plus grande capacité et contenant le même mélange. Aussitôt voyons s'élever, dans le vase supérieur, des bulles aériformes qui, en se mblant, dépriment l'eau dont elles prennent la place. Bientôt toute l'eau se supérieur (renversé) est expulsée, et remplacée par un corps qui a tout ect de l'air. Ce corps est produit par l'action du liquide dissolvant sur le . L'hydrogène, qui se dégageait dans cette expérience, était regardé par e comme de l'*air factice*.

ıyow repéta quelques années plus tard l'expérience de Boyle, et se demanda ir, ainsi obtenu, était de l'air véritable. « C'est ce qu'il n'est pas facile de miner, dit-il. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'il a le même aspect que l'air ;

il se contracte par le froid et il a la même élasticité. Mais malgré tout cela, on a peine à croire que ce soit de l'*air véritable* ».

Dans la *Pharmacopée* de Turquet (éd. de 1701) on lit le passage suivant :

« J'ai pris 8 onces de limaille (de fer) et j'ai versé dessus, dans une capsule de verre profonde, successivement 83 onces d'huile de vitriol, et peu après j'ai versé un peu d'eau chaude. Il s'est fait un énorme tumulte, une grande ébullition et un *météorisme* de la matière qui s'est calmé facilement par l'agitation de la baguette. Il s'est élevé aussi une vapeur de soufre très fétide, très nuisible au cerveau, laquelle (comme cela m'est arrivé jadis, non sans danger) si on l'approche d'une chandelle, prend feu. Pour cela, cette opération doit se faire à l'air libre ou sous la cheminée.

« J'ai laissé pendant plusieurs jours cela ensemble pour que l'esprit acide puisse pénétrer le métal : la matière augmente et l'esprit se coagule en une tartre ».

La découverte de l'hydrogène par Turquet aurait eu lieu, suivant M. Emerson qui nous a fait connaître le passage ci-dessus, avant 1618. « Mais quelle est la valeur de cette date ? ajoute M. Emerson. C'est ici que nous nous heurtons, à l'avis de M. Kopp.

« L'éminent historien de la chimie, en arguant de ce que la première édition complète des œuvres de Turquet date de 1701, attribue l'honneur de la première publication et, partant, aussi une part dans la découverte à Boyle. En effet, la production de gaz lors de la dissolution des métaux dans les acides est décrite dans les *Physico-chemical experiments upon the spring and weight of air*, qui datent de 1661, et les *News experiments touchings the relation betwen flame and air*, qui sont de 1671, mentionnent aussi l'inflammabilité.

« Il ne nous semble pas nécessaire pourtant d'admettre ce partage. En effet, Albert von Haller certifie expressément que la *Pharmacopée* avait déjà paru avec les *Medicamentorum formulæ* en 1640. Si l'on pouvait certifier cette édition conforme à celle de 1701, tout doute serait levé. Malheureusement nous n'avons pas réussi à la retrouver jusqu'ici.

« Mais même dans l'état actuel de la question, les droits exclusifs de Turquet ne nous semblent point douteux Il faut tout d'abord rejeter la possibilité d'une interpolation. Or le Dr Josephus Browne nous avertit, dans la préface à l'édition de 1701, qu'il fait l'impression d'après un manuscrit préparé par Turquet lui-même et qu'il écarte toute idée de coupure, d'arrangement ou d'interpolation...... »

N. Lémery, dans son *Cours de chymie*, qui parut pour la première à Paris en 1675, décrit ainsi l'inflammation de l'hydrogène :

« Si l'on met dans un matras de moyenne grandeur, et dont le col soit médiocrement long, trois onces d'huile de vitriol et douze onces d'eau commune, qu'on fasse un peu chauffer le mélange, et qu'on y jette à plusieurs reprises une once, ou une once et demie de limaille de fer, il s'y fera une ébullition et une dissolution du fer qui produira des vapeurs blanches, lesquelles s'élèveront jusqu'au haut du col du matras : si l'on présente à l'orifice du col de ce vaisseau une bougie allumée, la vapeur prendra feu à l'instant, et en même temps fera une fulmination violente et éclatante, puis s'éteindra ; si l'on continue à

mettre un peu de limaille de fer dans le matras, et qu'on en approche la bougie allumée, comme devant, réitérant le même procédé quatorze ou quinze fois, il se fera des ébullitions et des fulminations semblables aux premières, pendant lesquelles le matras se trouvera souvent rempli d'une flamme qui pénétrera et circulera jusqu'au fond de la liqueur.

« Il arrivera même quelquefois que la vapeur se tiendra allumée comme un flambeau au haut du col du matras pendant plus d'un quart d'heure ; mais alors il ne se fera plus de fulmination, si l'on n'a soin d'éteindre cette flamme, en bouchant tout d'un coup le matras, y jetant de la limaille de fer, et allumant la vapeur qui s'en élèvera comme devant.

« Il me paraît que cette fulmination qui sort du col du matras avec violence et éclat, représente bien en petit la matière sulfureuse qui brûle et circule toute enflammée dans l'eau des nues, pour faire l'éclair et le tonnerre...... »

En 1765, Cavendish (*Transactions philosophiques*) indiqua la préparation de l'hydrogène au moyen de l'acide sulfurique et du fer, du zinc ou de l'étain ; il étudia, en outre, ses principales propriétés. Il trouva que ce gaz est dix fois plus léger que l'air, et constata qu'il donne un mélange détonant lorsqu'il est mélangé à l'air. Il reconnut que ce gaz est essentiellement distinct par ses principaux caractères de ceux connus jusqu'alors, et lui donna le nom d'*air inflammable.*

Priestley, Sennebier et Volta étudièrent ensuite l'hydrogène dans la plupart de ses combinaisons.

Priestley, Schéele, Macquer, Kirwan, etc., c'est-à-dire tous les partisans de la théorie du phlogistique crurent réconnaître dans l'*air inflammable* de Cavendish le phlogistique lui-même.

Ils expliquaient la production de l'hydrogène au moyen de la dissolution de certains métaux par les acides, en disant que ces métaux, très riches en phlogistique, laissaient échapper une portion considérable de celui-ci par leur contact avec les acides. Ce fut La Place qui donna la véritable théorie du dégagement de l'hydrogène, dans ces circonstances. « Par l'action des acides, disait-il, le métal se dissout sous forme de chaux, c'est-à-dire uni à l'air vital, et, relativement au fer, cette quantité d'air forme le quart ou le tiers de son poids. La dissolution ayant également lieu dans les vaisseaux fermés, il est visible que l'air vital n'est pas fourni par l'atmosphère ; il ne l'est pas non plus par l'acide ; car, on sait, d'après les expériences de M. Lavoisier, que l'acide vitriolique, privé d'une partie de l'air vital qu'il renferme, donne de l'acide sulfureux ou du soufre ; or on n'a aucun de ces deux résultats lorsqu'on dissout le fer dans l'acide vitriolique suffisamment affaibli : d'ailleurs ce qui prouve que l'acide n'est point altéré par son action sur le fer, c'est qu'après cette action il faut, pour le saturer, ainsi que M. Lavoisier l'a constaté, employer la même quantité d'alcali. Il ne reste donc que l'eau à laquelle on puisse attribuer l'air vital qui s'unit au métal dans la dissolution ; elle se décompose donc, et son principe inflammable se développe sous forme d'air ; il suivait de là que, si, par la combustion, on combinait de nouveau ce même principe avec l'air vital, on reproduisait l'eau qui s'est décomposée ; cette conséquence étant confirmée par

plusieurs expériences incontestables, elle fournit une nouvelle preuve de la décomposition de l'eau par l'action des acides sur les métaux, lorsqu'il en résulte de l'air inflammable. »

En 1787, après les travaux de Lavoisier sur la composition de l'eau, on rangea le *gaz inflammable* parmi les éléments, et on lui donna le nom d'hydrogène, c'est-à-dire de principe générateur de l'eau, de ὕδωρ, eau, et de γεννομαι, j'engendre.

Lavoisier faisait une différence entre le gaz hydrogène et l'hydrogène. « Nous appellerons gaz hydrogène, dit-il, la combinaison de l'hydrogène avec le calorique, et le mot d'hydrogène seul exprimera la base de ce même gaz, le radical de l'eau. » Lavoisier et ses élèves considéraient, en effet, les gaz comme des dissolutions de corps volatils dans la matière du feu, c'est-à-dire comme la combinaison de corps volatils avec le calorique (1).

« Voilà donc un nouveau corps combustible, ajoute Lavoisier, c'est-à-dire un corps qui a assez d'affinité avec l'oxygène pour l'enlever au calorique et pour décomposer l'air ou le gaz oxygène. Ce corps combustible a lui-même une telle affinité avec le calorique, qu'à moins qu'il ne soit engagé dans une combinaison, il est toujours dans l'état aériforme ou de gaz au degré habituel de pression et de température dans lequel nous vivons. »

Diffusion. — Priestley avait déjà remarqué que la vapeur d'eau traverse les parois d'une cornue en terre cuite, et qu'il pénètre en même temps dans celle-ci une certaine quantité d'air, même lorsque la pression de la vapeur est plus forte que la pression atmosphérique.

En 1823, Dœbereiner, ayant recueilli de l'hydrogène dans une éprouvette fêlée, sur la cuve à eau, vit peu à peu l'eau s'élever dans la cloche jusqu'à la hauteur de 3 pouces. Il répéta cette expérience en recouvrant l'éprouvette fêlée au moyen d'une cloche plus grande, remplie d'hydrogène ; il n'observa rien de semblable, le niveau de l'eau dans l'éprouvette fêlée restait constant.

Graham, en 1832, constata que, dans l'expérience de Dœbereiner, l'hydrogène était mélangé avec une certaine quantité d'air. Il remplaça l'éprouvette fêlée par un tube de verre gradué et fermé à l'une de ses extrémités par une plaque de gypse. Il substitua plus tard à celle-ci une lame de graphite comprimée de 0.5 à 2 millimètres d'épaisseur. Une série d'expériences entreprises sur différents gaz lui montra que *la diffusibilité des divers gaz est en raison inverse de la racine carrée de leurs densités.* Les vitesses de diffusibilité sont donc exprimées par la formule $\frac{V}{V'} = \frac{\sqrt{d'}}{\sqrt{d}}$, ou pour un gaz donné par $V = \sqrt{\frac{1}{d}}$ en prenant la densité et la diffusibilité de l'air pour unité.

Il en résulte que l'hydrogène, étant 16 fois plus léger que l'oxygène, se dif-

(1) « Je désignerai dorénavant ces fluides aériformes, dit Lavoisier, sous le nom générique de gaz : et je dirai en conséquence que, dans toute espèce de gaz, on doit distinguer le calorique, qui fait en quelque sorte l'office de dissolvant, et la substance qui est combinée avec lui et qui forme sa base. » (*Traité élémentaire de chimie*).

fusera 4 ($= \sqrt{16}$) fois plus vite que ce dernier gaz, c'est-à-dire en 4 fois moins de temps. La loi de Graham pouvait, du reste, s'établir mathématiquement en étendant aux gaz la loi de Torricelli sur l'écoulement des liquides.

La vitesse d'écoulement des gaz est la même à travers un orifice très petit, percé en mince paroi, par exemple une ouverture de 0mm., 08 pratiquée dans une feuille mince de platine. Graham désigne cet écoulement sous le nom d'*effusion*. Bunsen a fondé sur ce principe un procédé pour déterminer la densité des gaz. On peut, en effet, traduire la formule de Graham par celle-ci : $\frac{d}{d'} = \frac{t^2}{t'^2}$, puisque le temps est en raison inverse des vitesses ; par conséquent les densités de deux gaz sont proportionnelles au carré du temps qu'il leur faut pour traverser une semblable ouverture, la pression étant la même. M. Soret, en se basant sur ce principe, a pu déterminer par cette méthode la densité de l'ozone.

L'effusion ne diffère de la diffusion que par le passage beaucoup plus rapide des gaz, mais le rapport entre les vitesses pour deux gaz est le même.

La diffusion d'un gaz se fait aussi vite dans l'air que dans le vide, comme l'a démontré Graham.

Les lois de la diffusion et de l'effusion ne s'observent que lorsque les ouvertures que doit traverser le gaz sont très courtes, c'est-à-dire pratiquées dans des plaques minces. Dans le cas contraire, le passage du gaz est entravé par la résistance due au frottement contre les parois de l'ouverture. On n'observe plus alors de loi régulière ; la *transpiration capillaire* ou *transfusion*, ainsi que Graham désigne cet ordre de phénomènes, est indépendante de la densité.

On considère aujourd'hui, conformément à l'hypothèse adoptée d'après les travaux de Bernouilli, Krœnig, Joule, Herapath, Clausius, etc., les gaz comme constitués par un ensemble de particules solides, sphériques, isolées et douées d'une élasticité parfaite, qui se meuvent dans toutes les directions, mais avec des vitesses différentes pour chaque gaz. Ces particules se heurtent constamment entre elles et contre les parois des vases dans lesquels sont enfermés les gaz, mais comme on leur suppose une élasticité parfaite, il n'y a pas de perte de mouvement. Si les parois du vase sont poreuses, les particules sont lancées à travers les pores. L'air ou le gaz extérieur pénètre, en même temps et de la même manière, dans l'intérieur du vase.

Lorsque le même gaz se trouve à l'intérieur et à l'extérieur du vase, c'est-à-dire lorsque dans la formule de Graham $\frac{V}{V'} = 1$, il entre autant de gaz qu'il en sort, par conséquent le mouvement moléculaire n'est pas apparent. Lorsque les gaz sont de nature différente, mais de même densité ou à peu près, il y a échange de molécules, sans modification du volume du gaz contenu dans le vase. Si, au contraire, les gaz sont de densités et de vitesses moléculaires différentes, il y aura changement dans le volume du gaz renfermé, soit diminution, soit augmentation.

Dans l'atmosphère, le passage d'un gaz se poursuit ainsi jusqu'au bout. Dans

un espace limité d'air ou d'un autre gaz, il finira par s'établir un état d'équilibre.

« Les pores du graphite artificiel, dit M. Wilm, sont d'une si faible dimension qu'il est impossible au gaz en *masse* de traverser les plaques. Il semble que les molécules *isolées* puissent seules y passer, mais sans frottement; car quelque petits que soient les pores, ils sont de véritables *tunnels* comparés aux dimensions des molécules, qui peuvent donc s'y mouvoir sans frottement. Dans l'effusion, c'est au contraire, en *masse*, que se produit le passage du gaz. »

L'hydrogène, en raison de son extrême légéreté, est celui de tous les gaz qui traverse avec le plus de facilité les cloisons poreuses ou les orifices étroits percés en mince paroi. La grande diffusibilité de l'hydrogène peut se constater facilement ; il suffit en effet, de fermer par une feuille de papier l'ouverture d'une éprouvette remplie de ce gaz, de retourner celle-ci de manière à ce que son orifice soit en haut et de présenter une allumette au-dessus de la feuille de papier ; on voit immédiatement s'enflammer le gaz qui a traversé les pores de cette feuille. L'expérience suivante, due à M. Debray, démontre la rapidité avec laquelle l'hydrogène traverse les corps poreux.

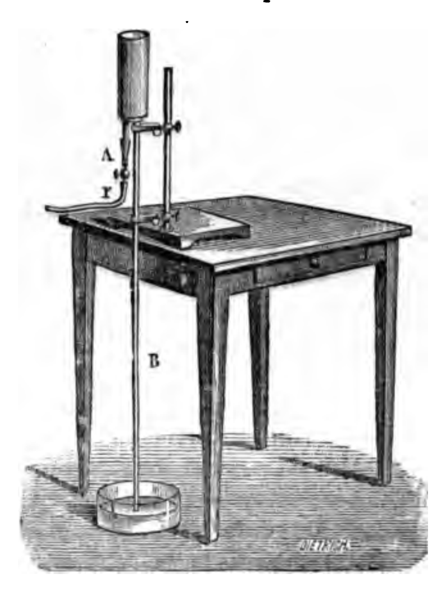


Fig. 28.
Diffusibilité de l'hydrogène.

On prend un vase poreux de pile, et on ferme son ouverture par un bouchon traversé par deux tubes A et B (fig. 28). On fait passer par le tube A qui s'élève jusqu'au fond du vase un courant d'hydrogène qui chasse l'air de l'appareil et s'échappe par le tube B plongeant dans un liquide coloré. Quand le système est rempli entièrement d'hydrogène, on ferme le robinet *r* et on voit immédiatement le liquide coloré monter dans le tube B. L'hydrogène, en effet, s'échappant par le vase poreux plus rapidement que l'air n'y rentre, il en résulte un vide partiel dans l'intérieur de l'appareil et le liquide monte dans le tube.

L'hydrogène se diffuse même à travers les parois métalliques, ainsi qu'on peut le constater au moyen de l'appareil suivant imaginé par MM. Deville et Troost (fig. 29). On soude à chaque extrémité d'un tube en acier fondu de 3 à 4 millimètres d'épaisseur un tube en cuivre de petit diamètre, et on introduit le tout dans un manchon de porcelaine, puis on place l'appareil dans un fourneau à réverbère. On fait alors communiquer l'intérieur du tube en acier par une de ses extrémités avec un appareil produisant l'hydrogène, tandis qu'à l'autre extrémité est adapté un tube en verre courbé dont la branche verticale, ayant une longueur de 80 cent. environ, plonge dans une vase contenant du mercure. Lorsque le tube est chauffé au rouge vif, on fait passer

un courant d'hydrogène pur, puis on ferme ensuite le robinet *r*, communiquant avec l'appareil producteur d'hydrogène. On voit aussitôt le mercure s'élever jusqu'à une hauteur de 74 cent. environ dans le tube de verre; ce vide, presque parfait, est produit par le passage de l'hydrogène à travers les parois chaudes du tube d'acier, malgré la pression atmosphérique. M. Cailletet a constaté qu'un tube de fer de 2 mm. d'épaisseur, aplati et fermé à ses extrémités, absorbe une quantité telle d'hydrogène qu'il reprend sa forme primitive lorsque, entouré d'un cylindre en terre non verni, on le chauffe dans un feu de charbon de bois. Cette expérience permet d'expliquer la formation des bulles qu'on observe surtout à la surface des métaux laminés et recuits à une température élevée. Les soufflures se sont d'abord aplaties pendant le travail, mais, lors du recuit, l'hydrogène, qui se trouve toujours parmi les gaz du foyer, pénètre à travers la paroi mince de ces soufflures, dilate la cavité et forme ainsi les bulles visibles à la surface de ces métaux.

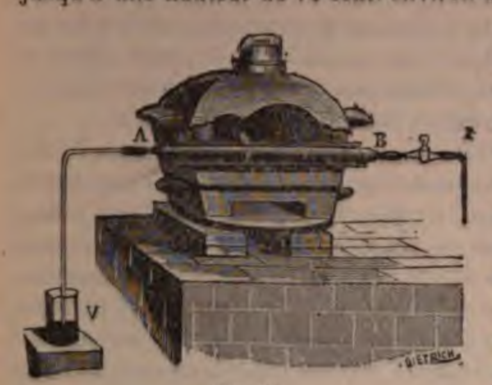


Fig. 29.
Passage de l'hydrogène à travers un tube d'acier.

L'hydrogène traverse rapidement les parois de caoutchouc; on sait, en effet, que les petits ballons remplis de ce gaz se dégonflent assez rapidement, ce qui provient de ce que l'hydrogène s'en échappe plus rapidement que l'air atmosphérique n'y rentre. La loi de passage des gaz à travers une membrane de caoutchouc n'est pas la même que celle qui régit leur passage à travers une cloison poreuse. Ainsi l'hydrogène traverse le caoutchouc plus vite que l'oxygène, mais moins rapidement que l'acide carbonique; Graham admet pour expliquer ce fait que le gaz est d'abord dissous par le caoutchouc, puis diffusé ensuite.

Hydrogénium. — D'après les recherches de MM. Troost et Hautefeuille, l'hydrogène se dissout en proportion assez considérable, à une température élevée, dans la fonte, l'acier et le fer. Si on chauffe, à haute température, dans une atmosphère d'hydrogène, une nacelle de charbon contenant de la fonte manganèsifère, celle-ci subit une fusion tranquille; mais en diminuant ensuite rapidement la pression de l'hydrogène, le gaz absorbé se dégage en projetant des globules métalliques; en abaissant en même temps la température, on obtient un lingot rugueux par suite d'un véritable rochage.

La fonte et l'acier chauffés à 800° (température inférieure à leur point de fusion) absorbent l'hydrogène en quantité assez notable. Ainsi un cylindre de fonte de 500 gr., chauffé dans ces conditions pendant 48 heures, abandonne dans le vide, à la température de 800°, 46 c. cubes de gaz renfermant 94,42 d'hydrogène °/₀. L'acier, dans les mêmes conditions, a fourni 7,8 c. cubes de gaz contenant 82,05 d'hydrogène °/₀.

Mais le palladium est, parmi les métaux, celui qui possède la propriété d'absorber la plus grande quantité d'hydrogène. Sous la forme de poudre spongieuse, le palladium absorbe 655 fois son volume de ce gaz, et ne le laisse ensuite échapper dans le vide que vers 100°. Le palladium précipité par voie galvanique d'une solution de son chlorure à 1,6 °/₀ au moyen d'une électrode négative en platine, chauffé à 100° et refroidi lentement dans une atmosphère d'hydrogène a absorbé, dans une expérience, 982,14 fois son volume de ce gaz.

Le palladium augmente de volume en absorbant l'hydrogène, et subit un retrait lorsqu'on en expulse ce gaz, ainsi qu'on peut le constater par l'expérience suivante. Une lame mince de palladium, de 10 à 15 cent. de longueur, vernie sur l'une de ses faces, est fixée horizontalement par une de ses extrémités à un support vertical communiquant avec le pôle négatif d'une pile ; la lame plonge dans de l'eau acidulée (fig. 30). L'électrode positive est formée par une lame de platine. Dès que le courant électrique passe, l'eau est décomposée, et on voit la lame de palladium se rouler en spirale, par suite de la dilatation qu'éprouve ce métal sur la face non vernie en absorbant l'hydrogène. En renversant le courant, la spirale se déroule, parce que l'hydrogène absorbé se combine avec l'oxygène qui se dégage sur la lame ; on peut même obtenir un enroulement en sens inverse produit par la contraction de la face qui était chargée d'hydrogène.

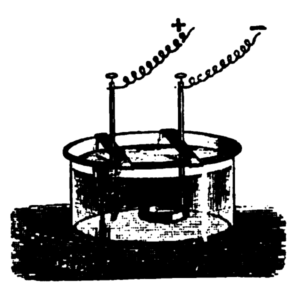


Fig. 30.
Palladium hydrogéné.

MM. Troost et Hautefeuille on montré que le palladium forme avec l'hydrogène un composé défini, dont la formule Pd^2H correspond à l'absorption de 600 volumes d'hydrogène, et qui est capable de dissoudre ensuite de nouvelles quantités de ce gaz.

Le palladium hydrogéné est blanc, métallique, doué d'une certaine tenacité et possède la conductibilité électrique des métaux ; il n'a aucune tendance à abandonner son hydrogène dans le vide, à la température ordinaire. En outre, il est plus magnétique que le palladium ; l'hydrogène occlus est donc magnétique, bien que l'hydrogène gazeux ne possède pas cette propriété.

Le potassium et le sodium absorbent également l'hydrogène et forment avec lui des composés définis dont les formules sont K^2H et Na^2H ; ces composés présentent les propriétés des alliages métalliques.

La combinaison du potassium avec l'hydrogène ne commence à s'effectuer lentement qu'au-dessus de 200° ; de 350 à 450°, elle a lieu plus rapidement. Le potassium hydrogéné est cassant, brillant et rappelle l'amalgame d'argent ; il fond dans le vide ou dans une atmosphère d'hydrogène sans se décomposer. Au-dessus de 200°, il commence à se décomposer en dégageant de l'hydrogène. Au contact de l'air il s'enflamme immédiatement.

Le sodium n'absorbe l'hydrogène que vers 300° ; l'alliage qui en résulte présente les plus grandes analogies avec le précédent, mais il est cependant beaucoup moins altérable à l'air. Sous l'influence de la chaleur, il entre en fusion ;

au-dessus de 300°, il commence à se décomposer en dégageant de l'hydrogène. Mais cette décomposition est limitée par les lois de la dissociation. Si on chauffe le sodium hydrogéné à 340° par exemple, on constate qu'il laisse dégager de l'hydrogène jusqu'à ce que la tension de ce gaz ait atteint une pression égale à 40 millimètres ; à ce moment, la décomposition s'arrête et on peut maintenir l'alliage à cette température sans qu'il laisse échapper de nouveau de l'hydrogène, à condition que la pression reste constamment égale à 40 millimètres. Vient-on, à l'aide d'une machine pneumatique, enlever une certaine quantité d'hydrogène, la pression descend au-dessous de 40 millimètres, la décomposition recommence aussitôt, et l'alliage dégage de l'hydrogène jusqu'à ce que la pression atteigne 40 millimètres. A ce moment la décomposition s'arrête de nouveau.

Si, au lieu de soustraire de l'hydrogène, nous introduisons au contraire une certaine quantité de ce gaz, la pression augmente. et nous voyons l'hydrogène être absorbé peu à peu par le sodium libre provenant de la décomposition partielle de l'alliage ; par suite de cette absorption, la pression diminue graduellement, et l'absorption de l'hydrogène par le sodium cessera lorsque la pression sera égale à 40 millimètres. Si on introduit de nouveau de l'hydrogène, l'absortion recommence aussitôt, pour s'arrêter encore quand la pression sera redescendue à 40 millimètres, et ainsi de suite tant qu'il restera du sodium libre.

Ce qui a lieu à 340°, se produit à toutes les températures supérieures ; l'alliage se décomposera jusqu'à ce que la pression de l'hydrogène dégagé ait atteint une certaine valeur, variant avec la température, mais fixe pour une température donnée ; la tension qui limite cette décomposition se nomme *tension de dissociation*.

Cette tension croît généralement à mesure que la température s'élève ; ainsi, pour le sodium hydrogéné, elle prend les valeurs suivantes :

Température	Tension de dissociation
330°.	28 millimètres.
340°.	40 —
350°.	57 —
360°.	75 —
370°.	100 —
380°.	150 —
390°.	284 —
400°.	447 —
410°.	598 —
420°.	752 —
430°.	910 —

A la pression atmosphérique l'alliage de sodium et d'hydrogène n'existera plus vers 422°, parce que la tension de dissociation devenant égale à 760 mm., il bout pour ainsi dire. Il faudra donc à cette température, pour l'empêcher de se décomposer totalement, établir au-dessus de lui une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Les lois de la dissociation sont donc identiques à celles de la formation et de la condensation des vapeurs ; un liquide, en effet, se vaporise dans le vide jusqu'à ce que la vapeur formée atteigne la tension maximum correspondant à la température de l'expérience ; si la vapeur avait une tension supérieure à cette tension maximum, elle repasserait à l'état liquide jusqu'à ce que la tension soit redevenue égale à la tension maximum.

Dans les mêmes circonstances, les alliages de palladium et d'hydrogène, de potassium et d'hydrogène se comporteraient d'une manière analogue.

Cette faculté que possède l'hydrogène de s'unir à différents métaux en donnant des composés qui ont les plus grandes analogies avec les alliages métalliques, jointe à certaines autres de ses propriétés, telles que le magnétisme et la conductibilité calorifique, dont sont dépourvues les autres gaz, a conduit Graham à assimiler l'hydrogène aux métaux; et il a désigné sous le nom *d'hydrogénium* le gaz occlus par le palladium, le potassium, etc.

En comparant la densité du palladium hydrogéné, qui est égale à 11,06, avec celle du palladium fondu, qui est de 12,0, on en conclut facilement que la densité de l'hydrogénium est égale à 0,62. Par la comparaison de la densité du sodium hydrogéné (0,959) avec celle du sodium (0,970), on est conduit au nombre 0,63, très voisin du premier.

CHAPITRE II

MÉTALLOIDES DE LA PREMIÈRE FAMILLE ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

Oxygène. — Soufre. — Sélénium. — Tellure.

OXYGÈNE

L'existence de l'oxygène, gaz dont la découverte devait changer la face de la imie, fut pressentie longtemps avant qu'on parvint à l'isoler.

On savait, depuis une époque reculée, que les métaux calcinés à l'air augentent de poids en se convertissant en *chaux*.

Au XVe siècle, Eck de Sulzbach ayant chauffé six livres de mercure et d'ar-nt amalgamés, dans quatre vases différents, pendant huit jours, constata que poids de l'amalgame avait augmenté de trois livres.

Cette expérience fut répétée au mois de novembre 1489. Mais quelle est la use de cette augmentation de poids? *Cette augmentation vient,* dit Eck de Sulz-ch, *de ce qu'un esprit s'unit au corps du métal ; et, ce qui le prouve, c'est que le cina-artificiel* (oxyde rouge de mercure), *soumis à la distillation, dégage un esprit.* œfer, *Histoire de la chimie).*

J. Rey, en 1630, expliquait cette augmentation de poids par la fixation d'une rtaine quantité d'air. A cette demande, pourquoi l'étain et le plomb augmen-it de poids quand on les calcine, « il respond et soutient glorieusement que surcroît de poids vient de l'air, qui dans le vase a été espessi, appesanti, et du aucunement adhésif par la véhémente et longuement continue chaleur du rneau ; lequel air se mesle avec la chaux et s'attache à ses plus menues par-s. »

En 1669, Jean Mayow, médecin anglais, publia à Oxford un ouvrage intitulé *ctatus quinque medico-physici, quorum primus agit de sale nitro et spiritu nitro-o ; secundus de respiratione,* etc. Dans sa première dissertation, Mayow cherche expliquer la composition du nitre, sa production spontanée dans la nature, alogie de son acide avec l'air, l'existence d'un principe dans l'atmosphère la même nature que celui du nitre, qui entretient la combustion, la flamme et vie.

« Il est d'observation, dit-il, que les sels fixes et les sels volatils, et même les riols, ayant été calcinés jusqu'à expulsion totale de leurs esprits acides, ab-

sorbent, par une longue exposition à l'air, une certaine acidité. De plus, la limaille de fer, exposée à l'air humide, est corrodée comme si elle était attaquée par des acides, et se convertit en safran de mars apéritif. Il semble donc qu'il existe dans l'air un certain esprit acide et nitreux.

« Cependant en examinant la chose plus attentivement, on trouve que l'esprit acide de nitre est trop pesant proportionnellement à l'air dont il se compose ; et puis, l'*esprit nitro-aérien*, quel qu'il soit, sert d'aliment au feu et entretient la respiration des animaux, comme nous le démontrerons plus bas ; tandis que l'esprit acide du nitre est éminemment corrosif, et, loin d'entretenir la vie et la flamme, il n'est propre qu'à les éteindre.

« Bien que l'esprit de nitre ne provienne pas en totalité de l'air, il faut cependant admettre qu'une partie en tire son origine.

« D'abord, on m'accordera qu'il existe, quel que soit ce corps, quelque chose d'aérien, nécessaire à l'alimentation de la flamme. Car l'expérience démontre qu'une flamme exactement emprisonnée sous une cloche ne tarde pas à s'éteindre, non pas, comme on le croit communément par l'action de la suie qui se produit, mais par privation d'un aliment aérien. Dans un verre où on a fait le vide, il est impossible de faire brûler, à l'aide d'une lentille, les substances mêmes les plus combustibles, telles que le soufre et le charbon.

« Mais il ne faut pas s'imaginer que l'aliment igno-aérien soit tout l'air lui-même ; non, il n'en constitue qu'une partie, mais la partie la plus active.

« Il faut admettre que les particules igno-aériennes, nécessaires à l'entretien de la flamme, se trouvent également engagées dans le sel de nitre, et qu'elles en constituent la partie la plus active, celle qui alimente le feu. Car un mélange de nitre et de soufre peut être très bien enflammé sous une cloche vide d'air, par conséquent d'où on a extrait cette partie de l'air qui sert à alimenter la flamme. Et ce sont alors ici les particules igno-aériennes du nitre qui font brûler le soufre.

« Donc le nitre renferme en lui-même les particules igno-aériennes nécessaires à l'alimentation de la flamme. Dans la déflagration du nitre, les particules igno-aériennes deviennent libres par l'action du feu, qu'elles alimentent puissamment. »

Mayow dit encore plus loin :

« Dans la combustion produite par l'action des rayons solaires (à l'aide d'une lentille), ce sont les particules igno-aériennes qui interviennent exclusivement. Car l'antimoine calciné à l'aide d'une lentille se convertit en antimoine diaphorétique, entièrement semblable à celui qu'on obtient en traitant l'antimoine par l'esprit acide de nitre. L'antimoine, ainsi traité par l'une ou par l'autre méthode, augmente de poids d'une manière à peu près constante. Et il est à peine concevable que cette augmentation de poids puisse provenir d'autre chose que des particules igno-aériennes, fixées pendant la calcination. » (*Traduction du Dr Hœfer*).

Mayow dit positivement que le sang absorbe une partie de l'air, et que le changement du sang veineux en sang artériel est une conséquence du contact de l'air atmosphérique avec ce liquide.

Ainsi donc, d'après Mayow, la respiration, la combustion dans l'air et le pouvoir comburant du salpêtre sont produits par un seul et même principe.

Boyle entreprit, de 1668 à 1678, une série d'expériences sur la respiration, et en conclut qu'il y a quelque *substance vitale*, disséminée dans l'atmosphère, qui intervient dans la combustion et la respiration. « Il est suprenant, dit-il, qu'il y ait quelque chose dans l'air qui soit seule propre à entretenir la flamme, et qu'une fois cette matière consommée, la flamme s'éteigne aussitôt ; et pourtant l'air qui reste a fort peu perdu de son élasticité. »

Boyle pense, sans cependant oser se prononcer d'une manière bien nette, qu'une portion de l'air seulement est capable d'entretenir la respiration. Avec une grande sagacité, il prévit qu'en déterminant la composition de la rouille des métaux, on arriverait à connaître celle de l'air.

Priestley découvrit l'oxygène, en cherchant, à l'aide d'une lentille, quelle espèce d'*air* pouvaient fournir différentes substances ; à cet effet, il mettait celles-ci dans un matras rempli de mercure et renversé sur la cuve à mercure. « Le 1er août 1774, dit-il, je tâchai de tirer de l'air du *mercure calciné per se* (oxyde rouge de mercure), et je trouvai sur-le-champ que par le moyen de ma lentille j'en chassais l'air très promptement. Ayant ramassé de cet air environ trois ou quatre fois le volume de mes matériaux, j'y admis de l'eau, et je trouvai qu'elle ne l'absorbait point ; mais ce qui me surprit plus que je ne puis l'exprimer, c'est qu'une chandelle brûla dans cet air avec une flamme d'une vigueur remarquable.

« En même temps que je fis l'expérience que je viens de rapporter, je tirai du *précipité rouge* ordinaire une quantité d'air qui avait la même propriété ; et cette substance étant produite par une dissolution de mercure dans l'esprit de nitre, je conclus que cette propriété particulière dépendait de quelque chose qui lui était communiqué par l'acide nitreux ; et puisqu'on fait le *mercure calciné*, en exposant du mercure à un certain degré de chaleur, de manière que l'air commun ait un libre accès autour de lui, je conclus pareillement que cette substance, à ce degré de chaleur, avait reçu quelque chose de *nitreux* de l'atmosphère.

« Trouvant cependant ce fait beaucoup plus extraordinaire qu'il n'aurait dû me le paraître, je conservai quelque soupçon que le mercure calciné, sur lequel j'avais fait mes expériences, ayant été acheté à une boutique ordinaire, pouvait dans le fait n'être rien de plus que le précipité rouge ; quoique pour peu que j'eusse été praticien en chymie, je n'eusse pu concevoir un pareil soupçon. Mais je fis part de mon doute à M. Warltire, et il me fournit du mercure calciné qu'il avait gardé pour modèle de cette préparation, et dont il m'assura qu'il pouvait garantir la composition. Je traitai celui-ci comme le premier, et en continuant seulement plus longtemps l'application de la chaleur, j'en tirai beaucoup plus d'air que de l'autre.

« Cette expérience aurait pu satisfaire un sceptique modéré. Mais cependant me trouvant à Paris au mois d'octobre suivant, et sachant qu'il y a de très habiles chimistes en cette ville, je ne manquai pas l'occasion de me procurer, par le moyen de mon ami M. Magellan, une once de mercure calciné préparé par

M. Cadet, et dont il n'était pas possible de suspecter la bonté. Dans le même temps, je fis part plusieurs fois de la surprise que me causait l'air que j'avais tiré de cette préparation à MM. Lavoisier, Leroi, et autres physiciens qui m'honorèrent de leur attention dans cette ville, et qui, j'ose dire, ne peuvent manquer de se rappeler cette circonstance. »

Priestley pensait que ce gaz était le même que celui qu'il avait obtenu, une année auparavant, en maintenant, pendant longtemps, l'air nitreux (bioxyde d'azote) sur de la limaille de fer humide, c'est-à-dire qu'il confondit tout d'abord l'oxygène avec le protoxyde d'azote.

« Dans le même temps où j'avais obtenu l'air en question du mercure calciné et du précipité rouge, j'avais tiré la même espèce d'air du minium. Dans cette expérience, la partie du minium sur laquelle je fis tomber le foyer de la lentille devint jaune. Un tiers de l'air fut promptement absorbé par l'eau ; mais une chandelle brûla très fortement et avec pétillement dans le résidu......

« Cette expérience avec le minium me confirma davantage dans mon idée, que le *mercure calciné* doit emprunter de l'atmosphère la propriété de fournir cette espèce d'air ; le procédé de cette préparation étant semblable à celui par lequel on fait le minium. Comme je ne fais jamais un secret d'aucune de mes observations, je fis part de cette expérience, aussi bien que de celles sur le mercure calciné et sur le précipité rouge, à toutes mes connaissances de Paris et ailleurs.

« Je ne soupçonnais pas alors où devaient me conduire ces faits remarquables......

« Je restai dans l'ignorance de la nature réelle de cette espèce d'air, depuis ce temps (en novembre) jusqu'au 1er mars de l'année suivante......

« Jusqu'à ce 1er mars 1775, j'avais si peu de soupçon que l'air tiré du mercure calciné fut salubre, que je n'avais pas même pensé à y appliquer l'épreuve de l'air nitreux. Mais réfléchissant (comme mon lecteur s'imaginera sans doute que je dois avoir fait souvent) sur la faculté qu'avait encore cet air d'entretenir la flamme d'une chandelle, après avoir été longtemps agité dans l'eau, il me vint enfin en idée d'en faire l'expérience ; et ayant mis une partie d'air nitreux (bioxyde d'azote) dans deux de cet air, je trouvai non seulement qu'il était diminué, mais qu'il l'était tout-à-fait autant que l'air commun, et que la rougeur du mélange était égale à celle d'un semblable mélange d'air nitreux et d'air commun.

« Je ne doutai plus, après cela, que l'air tiré du mercure calciné ne fût propre à la respiration, et qu'il n'eût toutes les autres propriétés du véritable air commun ; mais je ne fis pas attention à ce que j'aurais pu observer, si je n'eusse été si pleinement atteint du préjugé qu'il n'y a point d'air meilleur que l'air commun, c'est que la rougeur était réellement plus foncée, et la diminution un peu plus considérable, qu'elles n'auraient été avec de l'air commun.

« Bien plus, ce nouveau pas dans la carrière de la vérité me fit retomber dans l'erreur, en me faisant abandonner l'hypothèse que j'avais d'abord formée : savoir, que le mercure calciné avait extrait l'esprit de nitre de l'air ; et je conclus pour lors que dans la préparation de cette substance, de même que dans le pro-

cédé de la préparation du minium, toutes les parties constituantes de l'air de l'atmosphère étaient absorbées également et dans leur proportion naturelle ».

Priestley croyait donc alors que le gaz qui se dégage du mercure calciné,etc., était de l'air atmosphérique.

« Le 8 du même mois, dit-il, je me procurai une souris, et je la mis dans un vaisseau en verre contenant deux mesures de l'air extrait du mercure calciné. Si c'eût été de l'air commun, une souris comme celle-ci, qui avait pris tout son accroissement, y aurait vécu environ un quart d'heure. Cependant ma souris vécut une demi-heure entière dans l'air en question ; et quoiqu'elle parût morte lorsque je la retirai, elle n'avait été qu'excessivement refroidie, car étant restée un moment auprès du feu, elle revint et parût n'avoir reçu aucun mal de cette expérience.

« Je fus confirmé par là dans ma conclusion, que l'air extrait du mercure calciné, etc, était *au moins aussi bon* que l'air commun. Mais je ne conclus pas avec certitude qu'il fût *meilleur*, parce que je savais qu'il n'était pas impossible qu'une souris vécût une demi-heure dans une quantité donnée d'air, où une autre souris ne pourrait vivre qu'un quart d'heure : tant cette méthode de déterminer la bonté de l'air est inexacte ».

Mais au moyen de l'épreuve par l'air nitreux, Priestley constata que cet *air* est meilleur que l'air ordinaire ; il lui donna le nom d'*air déphlogistiqué*.

Priestley étudia quelques-unes des propriétés de l'*air déphlogistiqué* ; il montra que, mélangé avec deux fois son volume d'*air inflammable*, il forme un mélange détonant.

Il essaya sur lui-même l'action de l'*air déphlogistiqué*. « Mon lecteur ne sera pas étonné, dit-il, qu'après avoir déterminé la bonté supérieure de l'air déphlogistiqué, par la vie des souris, et par les autres épreuves que j'ai rapportées ci-dessus, j'aie eu la curiosité de le goûter moi-même. J'ai satisfait ma curiosité en le respirant avec un siphon de verre ; et par ce moyen, j'en ai réduit une grande jarre pleine à l'état de l'air commun. La sensation qu'éprouvèrent mes poumons ne fût pas différente de celle que cause l'air commun. Mais il me sembla ensuite que ma poitrine se trouvait singulièrement dégagée, et à l'aise pendant quelque temps. Qui peut assurer que dans la suite cet air pur ne deviendra pas un objet de luxe très à la mode ? Il n'y a eu jusqu'ici que deux souris et moi qui ayons eu le privilège de le respirer ».

Presqu'à la même époque (1774 et 1775) que Priestly, Schéele, sans avoir connaissance des expériences du savant anglais, découvrit également l'oxygène. Sans nous arrêter ici aux expériences de Schéele qui ont rapport plutôt à l'analyse de l'air, lesquelles seront données plus loin, qu'à la préparation de l'oxygène, nous citerons seulement les suivantes, extraites de son *Traité chimique de l'air et du feu* :

1° « Je mêlai avec de la poudre de manganèse fine autant d'huile de vitriol concentré qu'il en fallût pour en faire une bouillie épaisse : je distillai ce mélange à feu nu, dans une petite cornue ; j'y adaptai une vessie vidée d'air au lieu de récipient, dans laquelle j'avais versé un peu de lait de chaux, pour que les vapeurs qui s'éléveraient ne l'attaquassent pas. Dès que le fond de la cornue

rougit, il passa de l'air qui dilata peu à peu la vessie. Cet air avait toutes les propriétés de l'*air du feu* pur (oxygène).

2° « J'obtins le même air en distillant, comme dans le paragraphe précédent, deux parties de manganèse réduite en poudre fine avec une partie d'acide phosphorique de l'urine.

3° « Je fis dissoudre de la magnésie blanche dont on se sert communément en médecine dans de l'eau forte, et fis évaporer cette dissolution à siccité ; je mis le sel qui en provint à distiller dans une petite cornue. L'acide nitreux se sépara de la magnésie en vapeurs rouges sanguines, même avant que la cornue fût rouge ; et dans le même instant la vessie se dilata. L'air que j'en obtins était mon *air de feu*.

4° « Je mis dans une cornue de verre une once de salpêtre purifié pour le distiller, et je me servis d'une vessie humectée et vidée d'air au lieu de récipient. Dès que le nitre commença à rougir, il entra en ébullition, et dans le même instant la vessie fut dilatée par l'air qui y passait. Je continuai la distillation jusqu'à ce que l'ébullition cessât, et que le nitre fût sur le point de pénétrer la cornue ramollie.

« J'obtins dans la vessie l'*air du feu* pur ; il occupait l'espace de cinquante onces d'eau. C'est la meilleure méthode et la moins dispendieuse de se procurer cette espèce d'air.

5° « Je pris une solution d'argent dans l'acide nitreux ; je le précipitai par l'alcali du tartre : je lavai et séchai le précipité ; je mis cette chaux d'argent dans une cornue pour la réduire à feu nu ; j'attachai au col de la cornue une vessie vide ; aussitôt la vessie fut dilatée par l'air qui se dégageait. La distillation étant achevée, je trouvai dans la cornue la chaux d'argent à demi-fondue et ayant le brillant métallique. M'étant procuré ce précipité par l'alcali du tartre qui est toujours uni à beaucoup d'acide aérien, et cet acide s'attachant à la chaux d'argent pendant qu'elle le précipite, il fallait que cet acide fût aussi dans la vessie. Je l'en retirai avec du lait de chaux ; il me resta la moitié de l'air, qui était de l'*air du feu* pur.

6° « Je précipitai avec l'alcali du tartre une solution d'or dans l'eau régale, et je réduisis comme ci-dessus la chaux d'or, après l'avoir édulcorée et séchée. J'obtins le même *air du feu*, mais point d'acide aérien ; ce qui n'est pas surprenant, la solution d'or saturée faisant effervescence avec l'alcali, et la solution d'argent n'en faisant point.

7° « Je versai goutte à goutte une solution d'alcali du tartre dans une solution de sublimé corrosif ; je lavai et séchai le précipité rouge brun que j'en obtins ; je le mis dans une petite cornue, revêtue d'une vessie vidée d'air, pour en faire la réduction à feu nu. Dès que la chaux commença à rougir, la vessie fut dilatée, et le mercure s'éleva dans le col de la cornue.

« L'*air du feu* que j'obtins, contenait un peu d'acide aérien. Le mercure, converti en chaux par l'acide nitreux, ou le précipité rouge, donna, avec le même procédé, le même résultat ; mais l'*air du feu* était pur, sans mélange d'acide aérien.

8° « Je mis un peu de cet acide arsenical (a. arsénique) dans une petite

cornue, revêtue d'une vessie, pour en faire la distillation. Lorsque l'acide fut en fusion et qu'il rougit à blanc, il entra en ébullition, pendant laquelle il monta de l'arsenic dans le col de la cornue, et la vessie fut dilatée. Je poussai la chaleur aussi longtemps que la cornue la soutint. L'air que j'obtins était l'*air du feu.* »

Schéele avait donné au gaz, qui se dégage dans ces différentes opérations, le nom d'*air du feu*, parce qu'il croyait que, combiné au phlogistique, il constituait le calorique.

Bayen, en 1774, ayant traité 6 onces et demie de mercure par l'acide nitrique, et converti ensuite le sel mercuriel en précipité rouge, constata que le métal avait augmenté de 3 gros 24 grains. En réduisant par le feu une once du précipité *per se*, il recueillit 54 grains de fluide élastique.

Bayen insiste sur la formation du précipité *per se* par la calcination du mercure à l'air libre ; le métal a manifestement, pendant cette opération, acquis un principe nouveau, car il pèse plus qu'auparavant. Ce ne sont pas les particules ignées qui pénètrent le métal, ni l'*acidum pingue* de Meyer qui s'y unit ; le feu de nos fourneaux, dit Bayen, pourrait bien n'être qu'une cause instrumentale dont l'effet est de disposer le métal et le fluide élastique à la combinaison, ainsi qu'on le remarque dans une infinité d'autres opérations de ce genre, et notamment dans les fournaux d'affinage, dans lesquels l'air versé par les gros soufflets sur la surface du métal fondu opère, avec une vitesse incroyable, la calcination du plomb. C'est donc dans l'air que les métaux puisent le principe qui les calcine en les augmentant de poids.

Bayen avait enfermé souvent dans ses vaisseaux le gaz oxygène, il l'avait mesuré, il avait constaté qu'il est plus lourd que l'air, et cependant il n'eut jamais l'idée d'en examiner les propriétés. Il lui aurait suffi de plonger une bougie allumée dans le gaz qui résulte de la décomposition du précipité *per se* par la chaleur pour découvrir l'oxygène. « Lui-même, disait Fourcroy en 1796, en repassant dans son esprit les circonstances de ces expériences, est encore aujourd'hui frappé de cette singularité ».

En 1774, l'oxygène est donc indiscutablement découvert presque simultanément par Priestley, Schéele et Bayen, c'est-à-dire qu'ils ont isolé ce gaz et qu'ils ont étudié quelques-unes de ses propriétés ; cependant, comme nous venons de le voir, Bayen ne l'a pas caractérisé. Et malgré cela, on ne peut s'empêcher, comme le dit Parmentier, de regarder le travail de Bayen sur les oxydes de mercure, comme étant le germe de la plupart des découvertes importantes, qui ont contribué si puissamment à établir la nouvelle doctrine chimique.

« Priestley et Schéele, auteurs indépendants de la découverte simultanée de ce gaz, en méconnurent tous deux le véritable caractère. Pour le premier, l'oxygène isolé est de l'*air déphlogistiqué* apte à s'emparer du phlogiston des combustibles ; pour le second, il représente de la chaleur qui est décomposée en phlogistique et en air comburant. Ainsi quand on chauffe le salpêtre ou le manganèse, c'est le *calorique* qui se dédouble, d'après Schéele, en phlogistique se portant sur le salpêtre ou le manganèse et en air comburant ; lorsqu'on enlève l'oxygène à l'air par un réactif absorbant, la partie soustraite s'est unie au phlogistique du réactif et s'est transformée en chaleur qui traverse les parois du

vase. Le gaz comburant, l'air vital, l'air déphlogistiqué, semblaient devoir rester, entre les mains de ceux qui l'avaient isolé, sans portée sérieuse pour le développement ultérieur de la chimie. Heureusement à cette même époque, Lavoisier était armé pour donner à cette découverte sa véritable signification et en tirer ses principales conséquences ». (Schültzenberger : *Traité de chimie générale*).

Nous ne pouvons donner de nouveau ici l'analyse des mémoires de Lavoisier; nous prions le lecteur de se reporter au chap. II de la Ire partie de ce volume, où il pourra suivre l'évolution des idées scientifiques de Lavoisier sur les causes de l'augmentation de poids éprouvée par les métaux calcinés à l'air, et du phosphore ou du soufre après leur combustion, etc. Nous ne décrirons ici que l'expérience qui lui permit de recueillir l'oxygène et de déterminer la composition de l'air.

Après avoir calciné du mercure dans une cornue, dont le col débouchait sous une cloche graduée contenant une quantité déterminée d'air et reposant sur le mercure (voir *Analyse de l'air*), Lavoisier reconnut qu'il restait sous la cloche un gaz impropre à la combustion et à la respiration, tandis qu'une partie du mercure contenu dans la cornue s'était transformé en précipité *per se*. « L'air qui restait, dit-il, après la calcination du mercure et qui avait été réduit aux cinq sixièmes de son volume, n'était plus propre à la respiration, ni à la combustion ; car les animaux qu'on y introduisit y périssaient en peu d'instants, et les lumières s'y éteignaient sur le champ, comme si on les eût plongées dans l'eau. D'un autre côté, j'ai pris 45 grains de matière rouge (précité *per se*), je les ai introduits et chauffés dans une cornue en verre, à laquelle était adaptée un appareil propre à recevoir les produits liquides et aériformes qui pourraient se séparer. Lorsque la cornue a approché de l'incandescence, la matière rouge a commencé à perdre peu à peu de son volume, et. en quelques minutes, elle a entièrement disparu. En même temps, il s'est condensé, dans le petit récipient, 41 grains et demi de mercure coulant, et il a passé sous la cloche 7 à 8 pouces cubes d'un fluide élastique, beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion et la respiration.

« Ayant fait passer une portion de cet air dans un tube de verre d'un pouce de diamètre, et y ayant plongé une bougie, elle y répandit un éclat éblouissant ; le charbon, au lieu de s'y consumer paisiblement comme dans l'air ordinaire, y brûlait avec une flamme et une sorte de décrépitation, à la manière du phosphore, et avec une vivacité de lumière que les yeux avaient peine à supporter ».

De cette expérience capitale, Lavoisier tira les conséquences les plus importantes, lesquelles servirent de bases à la chimie scientifique.

Après avoir démontré que l'air est composé d'azote et d'oxygène, il établit, en effet, que la combustion est toujours une combinaison d'un corps combustible avec l'oxygène ; qu'un acide est une combinaison d'un corps simple avec l'oxygène ; qu'une terre est une combinaison d'un métal avec l'oxygène ; que les *chaux* sont des oxydes métalliques, etc. Ses recherches sur la combustion le conduisirent ensuite à assimiler l'acte de la respiration à une véritable combustion qui, comme celle du carbone, donne naissance à de l'acide carbonique. Il démontra un peu plus tard que l'hydrogène, en se combinant à l'oxygène, produit de l'eau. Il détermina la constitution des substances organiques, en

fournissant à celles-ci la quantité d'oxygène qui leur est nécessaire, pour les transformer, sous l'influence de la chaleur, en eau et acide carbonique.

Quelle riche moisson de brillantes découvertes ! Malgré les invectives, ou plutôt à cause des invectives, qu'il est de mode aujourd'hui, surtout de l'autre côté du Rhin (1), de lancer contre la mémoire de Lavoisier, on ne saurait affirmer trop hautement que notre illustre compatriote est le véritable créateur de la chimie scientifique.

Mais est-ce Lavoisier qui réellement a découvert l'oxygène ?

A cette question agitée bien souvent, nous répondrons en reproduisant ici un article du journal anglais *La Nature*, dû à un compatriote de Priestley, à M. Rodwell, et dont nous emprunterons la traduction à la *Revue scientifique* (année 1882).

« Lavoisier a-t-il découvert l'oxygène quelques semaines ou quelques jours avant Priestley ? A la vérité, la question peut paraître de médiocre importance ; car la découverte de l'oxygène est peu de chose, lorsqu'on la compare à la révolution étonnante opérée en chimie par Lavoisier, à ces admirables expériences, à ces raisonnements si justes, à cette logique si pénétrante et si élégante qui lui permirent de renverser la théorie du *phlogistique*, admise par l'Europe entière. La découverte de l'oxygène pâlit et s'efface devant l'œuvre immense de Lavoisier. N'est-ce pas Lavoisier qui a donné la théorie de la combustion, de l'acidification, de la calcination, de la respiration ? N'est-ce pas lui qui a introduit dans la chimie les procédédés exacts de mesure et les instruments de précision ?

« Mais l'une des plus grandes et des plus pures illustrations de la science doit-elle rester sous le coup d'une accusation de plagiat ? La réputation de Lavoisier doit-elle être ternie par le reproche d'avoir réclamé la priorité de la découverte de l'oxygène, alors qu'il savait avoir été précédé dans cette découverte par Priestley ? Voilà ce qu'il est intéressant de savoir.

« Cette étude n'a qu'un but : venger d'un tel affront la mémoire de Lavoisier. Elle ne saurait avoir la prétention d'ajouter quelque chose à la gloire du fondateur de la chimie moderne.

« Examinons d'abord la valeur des accusations. Un Anglais, M. Thomson, dans son *Histoire de la chimie* (2) (t. II, p. 19), écrit :

« Lavoisier réclame la priorité de la découverte de l'oxygène. Mais cette re-
« vendication ne mérite aucun crédit, car le docteur Priestley nous dit qu'il pré-
« para ce gaz dans la maison même de M. Lavoisier à Paris, et qu'il lui fit con-
« naître le moyen de l'obtenir, dès l'année 1774, c'est-à-dire bien longtemps avant
« la date assignée par Lavoisier à sa prétendue découverte. »

Et plus loin, page 106.

« Dans tout cet ouvrage, le nom de Priestley n'est pas mentionné. On ne trouve
« pas un mot pour rappeler que le savant anglais avait obtenu l'oxygène en chauf-
« fant au rouge la chaux mercurielle. Bien loin de là, l'intention évidente de l'au-

(1) Voir *Revue scientifique*, année 1872, un article du Papillon, intitulé : *Lavoisier et les chimistes allemands.*

(2) *History of chemistry*, 2e édition, 1830.

« teur est de faire croire à ses lecteurs qu'il est l'inventeur du gaz oxygène. Car, « après avoir décrit les moyens qu'il employa pour obtenir l'oxygène, il ajoute « qu'il ne restait plus qu'à en déterminer la nature. Je découvris, dit-il alors, avec « grand étonnement que ce gaz ne pouvait pas se combiner avec l'eau. Pourquoi « cette surprise devant un phénomène déjà connu ? pourquoi ce silence sur le nom « de Priestley ? On ne peut en donner d'autres explications que celle-ci : Lavoisier « voulait s'attribuer la découverte de l'oxygène et savait cependant que cette dé« couverte avait été faite déjà par un autre. »

« Si M. Thomson eût mieux connu le caractère de Lavoisier, son attitude vis-à-vis de ses contemporains et de ses prédécesseurs, il n'eût jamais osé émettre une semblable assertion.

« M. le professeur Huxley, dans un discours sur Priestley, prononcé à Birmingham en 1874, accuse aussi Lavoisier d'indélicatesse.

« Bien que Lavoisier ait certainement très mal traité Priestley et qu'il ait pré« tendu avoir découvert l'air déphlogistiqué ou oxygène, ainsi qu'il le nomme, « nous devons lui pardonner en réfléchissant combien étaient différentes « les idées que le grand chimiste français attachait au corps découvert par « Priestley. »

« Reprenons les arguments de M. Thomson : « L'année 1774, dit-il, est bien antérieure à la date désignée par Lavoisier à sa prétendue découverte. »

« Or Lavoisier, dans son *Traité élémentaire de chimie* (1789), dit en parlant de l'oxygène :

« Cet air que nous avons découvert presque en même temps, M. Priestley, M. « Schéele et moi, a été nommé par le premier *air déphlogistiqué*; par le second, *air* « *empyréal*. Je lui avais d'abord donné le nom d'*air éminemment respirable*, depuis « on y a substitué celui d'*air vital*. »

« Evidemment, ce *presque en même temps* est une expression très vague.

« Le traité de Schéele : *Chemische Abhandlungen von der Luft und Feuer*, a été publié à Upsal en 1777. Schéele ne découvrit pas l'oxygène avant 1775. Lavoisier s'exprime en termes très généraux, lorsqu'il dit que l'oxygène a été découvert presque en même temps par Priestley, Schéele et lui-même. Il semble tout au moins identifier la date de ses découvertes avec celles de Scheele, et l'on admet universellement que Schéele a obtenu le gaz oxygène après Priestley. Cette expression générale est la seule revendication de la découverte que l'on puisse trouver dans les écrits de Lavoisier.

« Et maintenant quels sont les arguments à présenter pour la défense de Lavoisier ?

« Une année avant sa mort (en 1792), (1) Lavoisier écrivait la note suivante, intitulée *Détails historiques sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquièrent les substances métalliques lorsqu'on les chauffe pendant leur exposition à l'air* (*Œuvres de Lavoisier*, édition définitive, 1862, t. II, p. 103) (2).

« Tel était l'état des connaissances, lorsqu'une suite d'expériences, entreprises « en 1772, sur les différentes espèces d'air ou de gaz qui se dégagent dans les

(1) C'est le 22 floréal (11 mai 1794), et non en 1792 comme le dit Rodwell, que fut exécuté Lavoisier.

(2) *Œuvres de Lavoisier*, édition en 4 vol. 1864, t. Ier, p. 38.

« effervescences et dans un grand nombre d'opérations chimiques, me firent con-
« naître d'une manière démonstrative quelle était la cause de l'augmentation de
« poids qu'acquièrent les métaux lorsqu'on les exposent à l'action du feu. J'igno-
« rais alors ce que Jean Rey avait écrit en 1630 ; et, quand je l'aurais connu, je
« n'aurais pu regarder son opinion à cet égard que comme une assertion vague,
« propre à faire honneur au génie de l'auteur, mais qui ne dispensait pas les chi-
« mistes de constater la vérité de son opinion par des expériences. J'étais jeune ;
« j'étais nouvellement entré dans la carrière des sciences ; j'étais avide de gloire,
« et je crus devoir prendre quelques précautions pour m'assurer la propriété de
« ma découverte. Il y avait, à cette époque, une correspondance habituelle entre
« les savants de France et ceux d'Angleterre ; il régnait, entre les deux nations,
« une sorte de rivalité qui donnait de l'importance aux expériences nouvelles, et
« qui portait quelquefois les écrivains de l'une ou l'autre nation à les contester à
« leur véritable auteur. Je crus donc devoir déposer, le 1er novembre 1772, l'écrit
« suivant, cacheté, entre les mains du secrétaire de l'Académie. Ce dépôt a été
« ouvert à la séance du 5 mai suivant, et mention en a été faite en tête de l'écrit.
« Il était conçu en ces termes :

« Il y a environ huit jours que j'ai découvert que le soufre en brûlant, loin
« de perdre de son poids, en acquérait au contraire, c'est-à-dire que d'une livre
« de soufre on pouvait retirer beaucoup plus d'une livre d'acide *vitriolique*,
« abstraction faite de l'humidité de l'air ; il en est de même du phosphore : cette
« augmentation de poids vient d'une quantité prodigieuse d'air qui se fixe pen-
« dant la combustion et se combine avec les vapeurs.

« Cette découverte que j'ai constatée par des expériences que je regarde comme
« décisives, m'a fait penser que ce qui s'observait dans les combustions du sou-
« fre et du phosphore pouvait bien avoir lieu à l'égard de tous les corps qui
« acquièrent du poids par la combustion et la *calcination*. Je me suis persuadé
« que l'augmentation de poids des *chaux* métalliques tenait à la même cause.
« L'expérience a complètement confirmé mes conjectures ; j'ai fait la réduction
« de la *litharge* dans des vaisseaux fermés, avec l'appareil de Hales, et j'ai ob-
« servé qu'il se dégageait, au moment du passage de la *chaux* en métal, une
« quantité considérable d'air, et que cet air formait un volume mille fois plus
« grand que la quantité de *litharge* employée. Cette découverte me paraissant
« une des plus intéressantes de celles qui aient été faites depuis Stahl, j'ai cru
« devoir m'en assurer la propriété, en faisant le présent dépôt entre les mains
« du secrétaire de l'Académie, pour demeurer secret jusqu'au moment où je pu-
« blierai mes expériences.

« A Paris, ce 1er novembre 1772. — Signé : Lavoisier. »

« En rapprochant cette première notice de celle que j'avais déposée à l'Acadé-
« mie, le 20 novembre précédent, sur la combustion du phosphore ; du mémoire
« que j'ai lu à l'Académie, à sa séance publique de Pâques 1773 ; enfin, de ceux
« que j'ai successivement publiés, il est aisé de voir que j'avais conçu, dès 1772,
« tout l'ensemble du système que j'ai publié depuis sur la combustion.

« Cette théorie à laquelle j'ai donné de nombreux développements, en 1777,
« et que j'ai portée, presque dès cette époque, à l'état où elle est aujourd'hui, n'a

« commencé à être enseignée par Fourcroy que dans l'hiver de 1786 à 1787; elle « n'a été adoptée par Guyton-Morveau qu'à une époque postérieure ; enfin, en « 1785, Berthollet écrivait encore dans le système du phlogistique. Cette théorie « n'est donc pas, comme je l'entends dire, la théorie des chimistes français : elle « est la *mienne*, et c'est une propriété que je réclame auprès de mes contemporains « et de la postérité. D'autres, sans doute, y ont ajouté de nouveaux degrés de « perfection ; mais on ne pourra me contester, j'espère, toute la théorie de l'oxy- « dation et de la combustion. »

« Au commencement de 1774, Lavoisier publia ses expériences dans ses *Opuscules physiques et chimiques* (1), qui prouvaient que le plomb et la potée d'étain chauffés en vases clos augmentent de poids et amènent une diminution dans le volume de l'air. « J'ai cru pouvoir conclure de ces expériences, écrit-il, qu'une « portion de l'air lui-même ou d'une matière quelconque contenue dans l'air, et « qui y existe dans un état d'élasticité, se combinait avec les métaux pendant leur « calcination, et que c'était à cette cause qu'était due l'augmentution de poids des « chaux métalliques. » Plus tard, dans le courant de l'année, il lut devant l'Académie, à la séance publique de la Saint-Martin, 1774, un mémoire *Sur la calcination de l'étain en vase clos*, qui démontrait que l'étain calciné en vase hermétiquement clos absorbe un volume d'air égal en poids à celui de l'air qui pénètre dans la cornue lorsqu'on la débouche pour laisser rentrer l'air. Il conclut en établissant qu'une partie seulement de l'air peut se combiner avec les métaux ou servir à la respiration ; que l'air n'est donc pas un corps simple, comme on l'a cru généralement, mais un composé de plusieurs substances ; et il ajoute que ses expériences sur la calcination du mercure et la revivification de la *chaux* le confirment dans cette opinion.

« Devant l'Académie, à la rentrée publique de Pâques, 1775, Lavoisier lut un mémoire : *Sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination et qui en augmente le poids*. Dans une note, il nous informe que les premières expériences qu'il a décrites dans son mémoire, ont été faites un an auparavant, tandis que celles qui sont relatives au mercure *précipité per se* « ont d'abord été tentées au verre ardent dans le mois de novembre 1774. » Il chauffa de la *chaux* de mercure avec du carbone, et remarqua que l'air soluble dans l'eau avait disparu, tandis qu'après l'avoir chauffée seule, il observa *avec beaucoup de surprise* qu'il se produisait un gaz insoluble dans l'eau, très combustible, servant à la calcination des métaux, ne précipitant pas l'eau de chaux et n'étant pas absorbé par les alcalis.

« Le 1er août 1774, Priestley obtient un gaz qu'il extrait du mercure *précipité per se*, et le trouvant insoluble dans l'eau et très combustible, il en conclut que le mercure pendant la calcination avait absorbé des particules nitreuses de l'air. Il ne découvrit la véritable nature du gaz qu'en mars 1775. En octobre 1774, il

(1) Notons que l'ouvrage de Lavoisier, s'il n'a paru qu'en 1774, était certainement rédigé en entier en novembre 1773, puisque, le 7 décembre 1773, Trudaine, Macquer, Le Roy et Cadet, commissaires de l'Académie des sciences, lisaient leur rapport sur ce livre (*Œuvres de Lavoisier*, t. Ier, p. 664.)

se rendit à Paris et signala à Lavoisier, Le Roy, et à d'autres encore, la découverte d'un gaz tiré du mercure précipité *per se*. Il est probable qu'il n'en connaissait pas encore les propriétés, Lavoisier dit qu'il observa avec beaucoup de surprise que le gaz n'était pas absorbé par l'eau.

« Il s'attendait à obtenir avec la chaux de mercure chauffée seule un gaz identique à celui qui se dégage de la combustion du charbon, et il fut étonné de le trouver différent. Il énumère les propriétés de ce nouveau gaz tel que nous le connaisons aujourd'hui. Il en opère la combustion avec une chandelle, avec le charbon, avec le phosphore. Il l'appelle *air éminemment respirable et air pur*.

« Lavoisier cite Priestley et Schéele à chaque instant lorsqu'il s'agit de l'oxygène. Il parle à plusieurs reprises de cet air que M. Priestley appelle *déphlogistiqué*, M. Scheéle *empyréal* « et qu'il nomme *éminemment respirable.* » Mais il ne nous est pas possible de trouver dans ses œuvres une revendication de cette découverte, sauf la phrase dans laquelle il dit qu'elle a été faite « presque en même temps par Priestley, Schéele et lui » (1).

Dans le mémoire suivant, *Sur l'existence de l'air dans l'acide nitreux* (lu le 20 avril 1778), il dit :

« Je commencerai, avant d'entrer en matière, par prévenir le public qu'une « partie des expériences contenues dans ce mémoire ne m'appartiennent pas en « propre ; peut-être même rigoureusement parlant, n'en est-il aucune dont M. « Priestley ne puisse réclamer la première idée :

Et plus loin :

« Je terminerai ce mémoire comme je l'ai commencé, en rendant hommage « à M. Priestley de la plus grande partie de ce qu'il peut contenir d'intéressant. »

« Enfin en traitant de l'ammoniaque, de l'acide sulfureux, et d'autres gaz, il écrit :

« Ces expériences dont je vais rendre compte appartiennnent presque toutes « au docteur Priestley ; je n'ai d'autre mérite que de les avoir répétées avec « soin,et surtout de les avoir rangées dans un ordre propre à présenter des con« séquences. »

« Il résulte bien de tout cela,ce nous semble,que Lavoisier fut toujours le premier à rendre justice à Priestley.

« En admettant même que Priestley ait obtenu l'oxygène avant Lavoisier, ce

(1) Nous ajouterons aux notes de M. Rodwel une autre citation (*Œuvres de Lavoisier*, t. Ier, p. 512) :

« Il ne me reste plus qu'à rendre compte de la suite nombreuse d'expériences communiquées l'année dernière par M. Priestley. Ce travail peut être regardé comme le plus pénible (*sic*) et le plus intéressant qui ait paru, depuis M. Hales, sur la fixation et le dégagement de l'air. Aucun des ouvrages modernes ne m'a paru plus propre à faire sentir combien la physique et la chimie offrent encore de nouvelles routes à parcourir...

« Ces expériences de M. Priestley ont été publiées en anglais à la fin de l'année 1771 ; il y avait déjà du temps que je m'occupais du même objet, et j'avais annoncé, dans un dépôt fait à l'Académie des sciences, le 1er novembre 1772, qu'il se dégageait une énorme quantité d'air des réductions métalliques. »

Ainsi on voit que Lavoisier ne réclame pas la priorité, mais seulement la simultanéité de ces expériences.

qui n'est pas prouvé, celui-ci aurait toujours le mérite d'en avoir indiqué les principales propriétés, alors que Priestley se bornait à en faire un gaz contenant des particules nitreuses.

« Jusqu'au 1er mars 1775, écrit. Priestley, j'avais si peu l'idée que le gaz qui « se dégage de la calcination du mercure était sain, qu'il ne me vînt pas à l'esprit « de le respirer comme le gaz nitreux. »

« En parlant d'une expérience faite en mars 1775, il dit encore :

« Cela me confirma dans l'idée que l'air extrait du mercure calciné était au « moins aussi bon que l'air atmosphérique, mais je ne pensai pas qu'il pût être « meilleur. »

« A cette époque, Lavoisier avait établi les principales propriétés du nouveau gaz. Il avait remarqué avec beaucoup d'étonnement, non pas qu'on obtient un gaz en chauffant de la chaux mercurielle, mais que ce gaz est différent de l'air atmosphérique (1).

« Examinons enfin les critiques que M. Thomson adresse aux *Opuscules physiques et chimiques* :

« Rien dans ces essais, écrit-il, n'indique que l'auteur ait le plus petit soupçon « du fait que l'air est un mélange de deux fluides distincts dont un seul joue un « rôle dans la combustion et la calcination. Cependant Schéele l'avait établi dans « ses propres expériences, et Priestley avait déjà découvert l'existence et les pro- « priétés particulières du gaz oxygène. Toutefois il est évident que Lavoisier était « sur la voie de ces découvertes, et si Schéele et Priestley n'avaient pas été assez « heureux pour découvrir le gaz oxygène, il est extrêmement probable qu'il eût « fait lui-même cette découverte. »

« Les *Opuscules* ont été publiés au commencement de 1774, et nous avons maintes preuves qu'à cette époque Lavoisier faisait plus que soupçonner dans la composition de l'air un mélange de deux fluides, dont l'un joue un rôle dans la combinaison et la calcination (2).

« Bien plus, à cette époque, Schéele ne l'avait pas déduit de ses expériences, et Priestley n'avait pas davantage découvert l'existence et les principales propriétés de l'oxygène.

« Il resterait un dernier point à éclaircir. Nous ne ferons que l'indiquer : aussi bien la preuve est-elle faite sans qu'il soit besoin de le discuter.

« Sur quelle autorité M. Thomson se fonde-t-il pour affirmer ceci : Priestley nous dit avoir préparé l'oxygène chez Lavoisier, à Paris, et lui avoir indiqué le moyen de le préparer, en 1774 » ?

(1) Et qu'il existe dans l'air atmosphérique. Voilà ce que Priestley n'a pas vu, même s'il a eu le premier le mérite de chauffer de l'oxyde de mercure et de recueillir le gaz qui s'en dégage. *(Réd.)*

(2) Le passage suivant est on ne peut plus explicite à cet égard (*Œuvres*, t. I, p. 620).

« Tout l'air que nous respirons n'est pas propre à se fixer pour entrer dans la combinaison des chaux métalliques ; mais il existe dans l'atmosphère un fluide élastique particulier qui se trouve mêlé avec l'air, et c'est au moment où la quantité de ce fluide contenu sous la cloche est épuisée que la calcination ne peut plus avoir lieu. »

On ne trouve rien de semblable dans les *Œuvres* de Priestley.

(Réd.)

« Dans une édition des *Œuvres* de Priestley (3 vol. in-8), *Abrégé et résumé des 6 volumes de la première édition, avec notes et additions* (Birmingham, Thomas Pearson, 1790), Priestley, après avoir mentionné son séjour à Paris en octobre 1774, ajoute : « J'exprimai à plusieurs reprises l'étonnement que me causait le gaz « que j'avais obtenu par cette préparation à M. Lavoisier, à M. Le Roy et à plu- « sieurs philosophes avec lesquels j'eus l'honneur d'être en relations pendant « mon séjour à Paris (p. 109).

« ... Je n'ai jamais fait mystère de mes observations, aussi ai-je parlé de cette « expérience et aussi de celle du *mercure calciné* et du précipité rouge à tous les « savants de ma connaissance. Je n'avais pas, à cette époque, la moindre idée « des faits remarquables qui devaient en découler. »

« En admettant même que Priestley eût préparé devant Lavoisier le gaz qu'il obtenait avec le mercure calciné, il n'en ressort pas moins en toute évidence qu'il n'avait pas, en octobre 1774, la moindre idée de la nature réelle de ce gaz. Cinq mois après, il soupçonnait si peu que l'air obtenu par le mercure calciné était sain qu'il ne songeait même pas à le respirer, comme il faisait pour le gaz nitreux, et, le 8 mars 1775, il n'avait pas encore tiré cette conclusion que le nouveau gaz était autre chose que l'air ordinaire.

« A qui convient-il d'attribuer le mérite d'une découverte ?

« Est-ce au préparateur qui obtient un nouveau corps, comme par hasard, et sans se douter que ce produit possède des propriétés particulières ? A ce compte, Eck de Sulzbach a découvert l'oxygène en 1489, et Boyle, en 1672, a découvert l'hydrogène ; il en a même indiqué le caractère inflammable. Est-ce, au contraire, au savant qui en définit la nature réelle et les propriétés ? Alors nous dirons, sans hésiter, que l'oxygène a été découvert par Lavoisier (1).

« Quelle que soit la réponse à cette question, la mémoire de Lavoisier est au-dessus de tout reproche d'indélicatesse. C'était le plus généreux des hommes. La noblesse de son caractère apparaît dans tous ses actes. Il était incapable de bassesse.

« Et puis, est-il possible de comparer le travail de Priestley à l'œuvre de Lavoisier ?

« L'élégance des méthodes, l'admirable netteté de langage de ce dernier font un étrange contraste avec les manipulations maladroites et l'ennuyeux jargon du premier. Qu'on en juge :

« Avec une once de minium chauffé dans un canon de fusil, j'obtins environ « une once d'air, qui était plus impur que l'air ordinaire, effet que j'attribuai au

(1) Dans le mémoire cité plus haut (Pâques, 1775), Lavoisier dit que le mercure précipité *per se* dégage un air, qui ne se combine pas à l'eau, qui ne précipite pas l'eau de chaux, qui ne s'unit pas avec les alcalis, qui peut servir de nouveau à la calcination des métaux, qui entretient la respiration et la flamme, alors que le charbon, le phosphore et les corps combustibles s'y consomment avec une étonnante rapidité ; donc le principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination et qui en augmente le poids n'est que la portion la plus pure de l'air qui nous environne.

La connaissance de toutes ces propriétés, voilà ce qui constitue la découverte de l'oxygène. *(Réd.)*

« phlogiston qui s'était échappé du fer. La production de l'air, dans ce cas, était « très lente. »

« Puis il fit chauffer sans méthode ni raison, ainsi que Hales l'avait fait avant lui, de la fleur de zinc, de la craie, de la chaux vive, de la chaux éteinte, de la terre de pipe, du verre, du talc de Moscovie, et autres substances du même genre comprenant tous les genres de terre et différant essentiellement les unes des autres dans leurs propriétés chimiques ; tout cela pour arriver à obtenir de l'air phlogistiqué. Quel fatras !

« Un siècle auparavant, Jean Mayow avait écrit dans un style plus scientifique :

« *Si ad flammæ naturam serio attendamus et nobiscum cogitemus, qualem demum mu-* « *tationem particulæ igneæ subeunt, dum eædem accenduntur : nihil aliud certe concipere* « *possumus quam particularum ignearum accensionem in motu earum pernicissimo con-* « *sistere. Quidni ergo arbitremur, particulas salinas ad ignem constandum præcipue ido-* « *neas esse ? Quæ cum maxime solidæ, subtiles, agilesque sint, motui velocissimo, igneoque* « *obeundo multo aptiores esse videntur, quam particulæ sulphareæ, crassiores mollissi-* « *mæque.*

« Dans Priestley, on croit lire un auteur du XVII[e] siècle ; avec Lavoisier, on se croirait en présence d'un auteur du XIX[e].

« Comparez la citation où il est question du « phlogiston qui s'échappe du fer » avec le passage suivant des œuvres de Lavoisier :

« Étant donné un sel dont la composition est inconnue, j'en mets une quantité « connue dans une cornue ; j'ajoute de l'acide vitriolique et je distille. J'obtiens « dans le récipient de l'acide nitreux, et je trouve dans la cornue du tartre vi- « triolé. J'en conclus que le sel est du nitre. Pour faire ce raisonnement, j'ai dû « supposer que le poids des matières employées était le même avant comme « après l'opération, et que cette opération n'a donné lieu qu'à un changement.

« J'ai donc fait mentalement une équation, dans laquelle les matières existant « avant l'opération formaient le premier membre, et celles obtenues après l'opé- « ration formaient le second, et c'est réellement par la résolution de cette équa- « tion que je suis parvenu au résultat. Ainsi, dans l'exemple cité, l'acide du sel « que je me proposais d'examiner était une inconnue que je pouvais appeler x. « Sa base m'était également inconnue, et je pouvais l'appeler y ; et puisque « la quantité de matière a dû être la même avant et après l'opération, j'ai pu « dire :

$$x + y + \text{acide vitriolique} = \text{acide nitreux} + \text{tartre vitriolé}$$
$$= \text{acide nitreux} + \text{acide vitriolique} + \text{alcali fixe} :$$

« d'où je conclus que

$$x = \text{acide nitreux}, \ y = \text{acide fixe},$$

« et que le sel en question est du nitre. »

« Il n'y a pas, dans tous les arrêts scientifiques de Priestley, une seule page qui soit traitée aussi magistralement que celle-ci.

« Priestley ignorait les brillantes conclusions de Lavoisier. Jusqu'à sa mort, il

défendit la théorie du *phlogiston*. Il niait la décomposition de l'eau. Il travaillait sans méthode et sans ordre, et raisonnait sur des faits qui auraient dû être vérifiés. Ses conclusions sont souvent fausses ou légères (1). Son œuvre peut être comparée à l'ὁμοιομερεῖαι d'Anaxagore, chaos dont Lavoisier était le Νοῦς, l'intelligence qui met tout en ordre et à sa place.

« M. Würtz l'a dit avec raison :

« La chimie est une science française. Elle fut constituée par Lavoisier, d'immortelle mémoire. »

Nous n'ajouterons qu'un mot à ce magnifique éloge. On a accusé quelquefois Lavoisier, mais bien à tort, d'avoir voulu s'approprier le bien d'autrui. Pour détruire ces calomnies, il suffit de rappeler de nouveau ce qu'il dit au commencement de deux de ses mémoires. Dans l'un (*sur les fluides aériformes*), on lit : « Les expériences dont je vais rendre compte appartiennent presque toutes au docteur Priestley ; je n'ai d'autre mérite que de les avoir répétées avec soin, et surtout de les avoir rangées dans un ordre propre à présenter des conséquences ». Dans l'autre (*sur l'existence de l'air dans l'acide nitreux*), on trouve cette avertissement caractéristique. « Je commencerai, avant d'entrer en matière, par prévenir le public qu'une partie des expériences contenues dans ce mémoire ne m'appartiennent point en propre ; peut-être même, rigoureusement parlant, n'en est-il aucune dont M. Priestley ne puisse réclamer la première idée ; mais comme les faits nous ont conduits à des conséquences diamétralement opposées, j'espère que si l'on me reproche d'avoir emprunté des preuves des ouvrages de ce célèbre physicien, on ne me contestera pas au moins la propriété des conséquences ». En effet, le grand mérite de Lavoisier est précisément de tirer les conséquences des faits qu'il découvre ou de ceux qui ont été trouvés par les autres, mais qui sont restés le plus souvent stériles entre leurs mains. Et, comme est obligé de l'avouer M. Volhard lui-même, dans sa diatribe contre le grand chimiste français : « C'est surtout quand il faut débrouiller le chaos des expériences de Priestley que le génie de Lavoisier brille du plus vif éclat »,

L'*air déphlogistiqué* de Priestley, l'*air de feu* de Schéele, fut nommé par Lavoisier, d'abord *air vital*, puis *oxygine* ; ce dernier nom, après la création de la nomenclature chimique, fut changé en celui d'*oxygène* (ὀξύσ acide et γεννάω, j'engendre), parce que Lavoisier croyait qu'il entrait dans la composition de tous les acides.

OZONE

On avait déjà remarqué depuis longtemps l'odeur particulière qui se répand autour des machines électriques en activité, ainsi que dans les endroits où

(1) Ce n'est pas à dire qu'il n'ait été un grand expérimentateur.

vient de tomber la foudre. Van Marum, vers 1783, ayant eu l'idée de faire passer une série d'étincelles électriques à travers un tube scellé contenant de l'oxygène, remarqua, après l'expérience, que le gaz exhalait l'odeur dont nous venons de parler, et, qu'en outre, il avait acquis la propriété de se combiner rapidement avec le mercure.

Cette expérience était oubliée, lorsque Schönbein, en 1840, trouva que l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau par l'électrolyse possède une odeur particulière, et qu'il oxyde à la température ordinaire le mercure et beaucoup d'autres substances. Il lui donna le nom d'ozone (de ὄζω, je sens). Il reconnut aussi que ce gaz existe en petite quantité dans l'air ou l'oxygène à travers lequel des décharges électriques ont eu lieu, et dans l'air au sein duquel du phosphore humide a subi une oxydation lente. Schönbein crut d'abord que l'ozone était un nouveau corps simple qui entrait dans la constitution de l'azote, ce dernier gaz devant être alors considéré comme un corps composé.

Mais, en 1845, Marignac et De la Rive firent une série d'expériences des plus exactes pour déterminer la nature de l'ozone. Ils trouvèrent, entre autres choses, que l'argent humide, mis en contact avec de l'ozone, se transformait en oxyde d'argent, et l'iodure de potassium, dans les mêmes circonstances, en iodate de potasse; ils en conclurent que la matière de l'ozone est identique à l'oxygène. Schönbein donna une autre interprétation à ces résultats, et prétendit que l'ozone est constitué par de l'oxygène uni aux éléments de l'eau, ou, en d'autres termes, que c'est un peroxyde d'hydrogène. Cette opinion fut partagée par plusieurs chimistes, entre autres par Williamson, Ozann et Baumert.

Pendant longtemps l'expérience parut incapable de décider entre les deux opinions; en effet, les observateurs engagés dans ces recherches arrivaient presque alternativement à des conclusions opposées. Cette difficulté de découvrir la nature véritable de l'ozone, de s'assurer si c'est une forme particulière de l'oxygène ou un peroxyde d'hydrogène, dépendait de la très petite quantité d'ozone que l'on pouvait obtenir à cette époque, où les procédés d'électrisation et d'électrolyse étaient peu perfectionnés.

En 1853, MM. Frémy et Becquerel démontrèrent qu'on pouvait entièrement transformer en ozone un volume donné d'oxygène préparé par une méthode quelconque. A cet effet, ils introduisirent dans des tubes en verre remplis d'oxygène une dissolution d'iodure de potassium, les scellèrent à la lampe et firent passer, pendant plusieurs jours, une série d'intincelles électriques à travers le gaz, au moyen de deux fils de platine soudés dans les parois des tubes ; ils arrêtèrent l'expérience lorsque l'étincelle, qui tout d'abord était brillante, fut devenue presque invisible. En cassant alors la pointe des tubes sous l'eau, ils virent ce liquide se précipiter dans l'intérieur et les remplir entièrement. Cette expérience prouva donc que tout l'oxygène était devenu absorbable à froid par l'iodure de potassium, c'est-à-dire qu'il s'était transformé entièrement en ozone.

En 1863, M. Soret démontra que, si on prend toutes les précautions voulues, l'ozone ne renferme aucune trace d'eau ou d'autre composé hydrogéné. A partir de cette époque, Schönbein abandonna l'idée que l'hydrogène était un des élé-

ments de l'ozone et admit, avec Marignac et De la Rive, que la matière de l'ozone est identique à celle de l'oxygène, mais cependant en faisant une distinction très nette entre ses propres vues et celles de ces deux savants. Ceux-ci ne considéraient pas le changement de nature, qui se produit dans de l'oxygène soumis à des décharges électriques, comme due à la formation en petite quantité d'une nouvelle substance dans la masse de l'oxygène, mais plutôt à l'acquisition par la masse entière de l'oxygène d'un état électrique particulier.

MM. Andrews et Tait présentèrent en commun, en 1860, à la Société Royale de Londres, une communication sur les propriétés volumétriques de l'ozone. L'objet de leurs recherches était de s'assurer si, quand une certaine quantité d'oxygène est transformée en ozone, il y a changement de volume, et, dans l'affirmative, quel est ce changement de volume. Ils introduisirent de l'oxygène parfaitement sec et pur, dans un tube en verre droit et muni d'un indicateur de pression, et firent ensuite passer continuellement pendant quelque temps une décharge électrique silencieuse. Ils observèrent alors que le gaz contenu dans le tube en verre subissait une contraction notable de volume. Cette contraction commença d'abord rapidement, se ralentit ensuite, jusqu'à ce qu'elle eut atteint une limite qui, dans leurs expériences, fut estimée à un douzième du volume primitif du gaz. Après chaque expérience, ils avaient soin de déterminer la quantité d'ozone produite. Il résulte donc des observations de ces deux savants, que la transformation de l'oxygène en ozone est accompagnée d'une contraction de volume. Ils obtinrent aussi le résultat réciproque, et virent que l'oxygène ozonisé, chauffé pendant un temps très court de 270 à 300°, revenait à son volume primitif; en examinant le gaz qui était dans leur tube, après avoir été soumis à l'action de la chaleur, ils ne trouvèrent plus trace d'ozone. Par conséquent la conversion de l'ozone en oxygène est accompagnée d'une augmentation de volume. On peut donc déduire de leurs expériences que l'ozone n'est que de l'oxygène sous une forme plus dense.

Pour déterminer la quantité d'ozone produite dans leurs expériences, MM. Andrews et Tait opéraient de la manière suivante : une petite boule en verre très mince, contenant une dissolution d'iodure de potassium, était introduite dans le tube qui devait renfermer l'oxygène, avant qu'il fut rempli de gaz. Après avoir soumis celui-ci plus ou moins longtemps à l'électrisation, ils rompaient l'ampoule au moyen d'un choc, puis dosaient ensuite la quantité d'iode mis en liberté. Ils trouvèrent constamment ainsi que cette quantité d'iode était l'équivalent exact du poids de l'oxygène dont le volume était égal à la contraction éprouvée par le gaz primitif pendant l'électrisation ; de sorte que, si pendant l'électrisation, il y avait eu un, deux ou trois centimètres cubes de contraction, la quantité d'iode mise en liberté était chimiquement équivalente au poids d'un, deux ou trois centimètres cubes d'oxygène. Par conséquent déterminé par l'iode, le titre du gaz ozonisé fait connaître la contraction du gaz primitif effectuée par l'électrisation ou la dilatation corrélative du gaz électrisé effectuée par son exposition à la chaleur.

MM. Andrews et Tait trouvèrent, en outre, que l'absorption par le réactif de ce poids d'oxygène du gaz contracté n'était accompagnée par aucune contrac-

tion, par aucun changement de volume; ou en d'autres termes, que la quantité d'oxygène qui agissait sur la solution d'iodure de potassium ne paraissait occuper aucune partie du volume du gaz contracté, sa suppression au moyen du réactif du gaz contracté ne produisant aucun changement de volume. M. Odling donna alors de ce fait l'explication suivante : « Etant prouvé que l'ozone est un état condensé de l'oxygène, il est clair qu'un volume d'ozone contiendra un plus grand poids de la matière de l'oxygène que celui qui est contenu dans le même volume d'oxygène ordinaire. Et comme dans l'action de l'ozone sur l'iodure de potassium, le volume du gaz réagissant ne subit aucune altération, il est évident que l'oxydation effectuée doit l'être seulement par autant de la matière de l'oxygène contenue dans l'ozone qu'il y en a en excès sur la matière de l'oxygène contenue dans le même volume d'oxygène ordinaire. »

En 1865-66, M. Soret, au moyen d'expériences ingénieuses, vint confirmer cette idée, que l'ozone n'est que de l'oxygène condensé. Certaines essences, notamment celles de térébenthine et de cannelle, mises en présence de l'oxygène ozonisé, absorbent l'ozone; mais on constate en même temps une diminution dans le volume du gaz restant, ce qui n'a pas lieu avec l'iodure de potassium ; on peut donc admettre que ces essences absorbent l'ozone en nature, sans le décomposer.

Si l'on fait passer de l'oxygène ozonisé dans deux ballons placés sur l'eau, et, après avoir mesuré le volume du gaz introduit dans chacun d'eux, si on absorbe l'ozone contenu dans le premier au moyen de l'essence de térébenthine, tandis qu'on détruit l'ozone du second ballon par la chaleur, on a, d'une part la diminution de volume déterminée par l'essence, c'est-à-dire la quantité d'ozone contenue dans le gaz, et d'autre part, l'augmentation de volume résultant de la destruction par la chaleur de cette même quantité d'ozone.

M. Soret a trouvé par ce procédé que l'augmentation de volume dans le second ballon était la moitié du volume de l'ozone contenu dans le gaz dont il s'était servi dans ces expériences. Par conséquent, la densité de l'ozone serait une fois et demie celle de l'oxygène, c'est-à-dire égale à 1,658. Si l'on considère la molécule de l'oxygène comme formée de 2 atomes OO, la molécule d'ozone serait formée de 3 atomes OO.O.

M. Soret a imaginé une seconde méthode pour vérifier cette densité théorique.

Graham a montré que lorsque deux gaz à la même pression sont séparés par une cloison percée d'une petite ouverture, la vitesse de diffusion de ces fluides au travers de cette ouverture est en raison inverse de la racine carrée de leur densité.

M. Soret, partant de ce principe, met en présence deux gaz : l'un, de l'oxygène pur ; l'autre, constitué, tantôt par un mélange d'oxygène et d'ozone, tantôt d'oxygène et de chlore, tantôt d'oxygène et d'acide carbonique, les derniers gaz, chlore et acide carbonique, se trouvant dans le mélange dans des proportions analogues à celle que l'on trouve pour l'ozone dans l'oxygène ozonisé, obtenu par différentes méthodes.

La densité de chlore est égale à 2,44, et celle de l'acide carbonique est de

1,529. M. Soret a trouvé ainsi que la vitesse de diffusion de l'ozone est notablement plus grande que celle du chlore, et très voisine de celle de l'acide carbonique, mais un peu plus faible.

Il en a conclu que la densité de l'ozone est notablement inférieure à celle du chlore, voisine de celle de l'acide carbonique, et un peu plus grande. Le nombre 1,658, adopté d'après les expériences précédentes, s'accorde donc bien aussi avec ces dernières.

Par suite, l'ozone doit être considéré comme de l'oxygène condensé.

EAU.

Les anciens considéraient l'eau comme l'un des quatre éléments dont chacun des autres corps est composé. Thalès regardait l'eau comme le principe de toutes choses : l'eau étant la seule matière ou la semence de l'univers, c'est en se raréfiant ou en se condensant qu'elle produit tous les corps ; à son plus haut degré de dilatation, elle est le feu ; à son plus haut degré de condensation, la terre ; l'air tient le milieu entre ces deux extrêmes.

L'eau, suivant Hippocrate, est la substance qui nourrit et entretient la vie des plantes et des animaux.

Van Helmont, au commencement du XVIIe siècle, crut pouvoir conclure de ses expériences que l'eau était susceptible de se convertir en toutes les substances que contiennent les végétaux. « Je mis, dit-il, dans un vase d'argile deux cent livres de terre (végétale) séchée au four, et j'y plantai une tige de saule pesant cinq livres. Au bout de cinq ans, le saule, ayant pris de l'accroissement, pesait cent soixante-neuf livres et environ trois onces. Le vase n'avait jamais été arrosé qu'avec de l'eau de pluie ou de l'eau distillée, et toutes les fois qu'il était nécessaire. Le vase était large et enfoui dans la terre ; et, afin de le mettre à l'abri de la poussière, je le recouvris de lames de fer étamées, percées d'un grand nombre de trous..... Je n'ai point pesé les feuilles tombées pendant les quatre automnes précédents... Enfin, je fis de nouveau dessécher la terre que renfermait le vase, et je lui trouvai le même poids que primitivement, moins deux onces environ. Donc, l'eau seule a suffi pour donner naissance à cent soixante-quatre livres de bois, d'écorce et de racines ».

Boyle, ayant laissé pendant un an de l'eau pure dans un vase hermétiquement fermé, trouva au fond du vase des écailles terreuses, qu'il considéra comme provenant d'une portion de l'eau qui s'était changée en terre. Il remarqua que l'eau laisse, lorsqu'on la distille, une certaine quantité de terre ; ayant distillé jusqu'à deux cents fois la même eau dans un alambic en verre, il trouva au fond de l'appareil une terre blanche, insoluble, insipide ; il en conclut que l'eau peut se changer en terre par la distillation.

Vers la même époque, Borrichius, chimiste danois, reçut dans des vases en verre 900 livres d'eau de pluie, 100 livres d'eau de neige, 100 livres d'eau de grêle, et les fit évaporer ; il remarqua que, vers la fin de l'opération, elles devenaient roussâtres, et, qu'évaporées à siccité, elles laissaient une certaine quantité

de terre. Il soumit une même eau à un grand nombre de distillations successives, et prétendit, qu'en réitérant ces opérations, on pouvait la transformer totalement en une terre fixe et insipide.

Boerhaave répéta ces expériences. « J'ai pris, dit-il, de l'eau de pluie qui était tombée dans des vases bien nets, que j'avais placés sur l'observatoire de notre académie, de façon que la pluie qui tombait sur le toit ne pouvait y faire sauter aucune ordure ; j'ai mis une grande quantité de cette eau dans une ample cucurbite, exposée à un feu fort doux et placée dans un athanor, pour éviter toute fumée, et j'ai fait distiller cette eau dans un récipient bien net, jusqu'à entière siccité. Il est restée au fond du verre une tache blanche, mais prodigieusement mince et très petite par rapport à la quantité d'eau que j'avais employée. Cependant il s'était perdu beaucoup d'eau par cette distillation, quoique j'eusse luté fort exactement les jointures avec de la farine de lin, pétrie avec de l'eau. Ainsi je ne puis pas comprendre comment on a pu empêcher qu'avant la deux centième distillation, toute l'eau qu'on a employée, n'ait pas transpiré par les jointures du verre. J'ai remarqué de plus en réitérant ces distillations, que quand l'eau, résoute en vapeurs, passait dans le récipient, alors l'ambic, la partie vide de la cucurbite et tout le récipient, étaient remplis de l'air commun qui était dans le laboratoire, où je faisais mon expérience. Or, dans ces sortes d'endroits, l'air est toujours chargé d'une grande quantité de poussière excitée par le mouvement que le feu, les personnes qui entrent ou qui sortent, et le vent y produisent. Cette poussière s'attache aux verres qu'on met ordinairement dans quelque place élevée de ces laboratoires, et les couvre d'une croûte assez épaisse. En faisant bien attention à cela, j'ai enfin observé qu'à chaque distillation, cette croûte s'augmentait. Si donc l'on pousse ces distillations jusqu'à deux cents fois, en renvoyant toujours l'eau dans le même vase d'où elle était sortie, toute la poussièra de l'air qui est dans les vases, où se fait l'opération, se réunira à quatre cents reprises différentes ». Ainsi Boerhaave suppose que la poussière qui flotte continuellement dans l'air peut se mêler avec l'eau pendant la distillation, et fournir la petite quantité de terre qu'on y trouve à la fin de l'opération.

Geoffroi (1738) distilla vingt fois de suite une même eau,et en retira constamment un sédiment terreux, quoiqu'il eût employé des cucurbites en verre neuves et bien nettes, avec le même chapiteau et le même récipient bien fermés avec de la vessie.

Margraff (1756) démontra que la terre qu'on trouve dans l'eau ne pouvait venir des corps flottants dans l'air, car il obtint la même terre non seulement en distillant l'eau dans une cornue en verre lutée hermétiquement avec son récipient, mais encore en agitant l'eau dans des vaisseaux fermés.

Le Roy (1767) soutint que les expériences de Borrichius, de Boyle, de Boerhaave et de Margraff ne prouvaient point la possibilité de la conversion de l'eau en terre ; il pense que toute eau contient une quantité de terre assez considérable, que cette terre est unie si intimement à l'eau qu'elle passe presque entièrement pendant la distillation, mais qu'il s'en sépare cependant toujours une petite quantité à chaque opération.

La question en était là, lorsque Lavoisier, en 1770, la reprit et s'efforça de la

résoudre par l'expérience. « Il fit bouillir, dit M. Grimaux, pendant plus de trois mois, nuit et jour, de l'eau dans un vase de verre qu'on appelait *pélican*, parce que la partie supérieure rétrécie se recourbait de manière à venir s'ouvrir dans la panse, ressemblant ainsi à l'image classique de l'oiseau de ce nom qui plonge son bec dans sa poitrine. La partie inférieure du pélican étant chauffée, l'eau s'élevait en vapeur qui, se condensant dans le haut du vase refroidi par l'air, refluait dans l'intérieur de l'appareil. Le poids du pélican ayant été déterminé rigoureusement avant l'opération, fut pris de nouveau après cent jours d'expérience : on constata qu'il avait diminué. D'autre part, l'eau ayant été évaporée, laissa un résidu terreux dont le poids représentait exactement la perte de poids subie par le vase de verre. Par conséquent, conclut Lavoisier, l'eau ne se change pas en terre, mais, par une ébullition prolongée, elle attaque le verre et en dissout une partie ; de là l'illusion des chimistes qui ont cru à la transmutation de l'eau en terre. Ce premier travail nous indique déjà la méthode qui le guidera dans la longue suite de ses travaux : l'emploi judicieux de la balance, par lequel il établit, pour ainsi dire, le *doit et avoir* de toute expérience, et qui deviendra le procédé rigoureux de la science moderne. La question du changement de l'eau en terre préoccupa également Schéele, qui arriva aux mêmes résultats que Lavoisier par une voie toute différente ; aucun exemple ne saurait mieux montrer la différence de leurs méthodes. Schéele, élevé dans un laboratoire, adonné presque exclusivement à la chimie, ne pensa pas à recourir aux pesées; il analysa le résidu terreux laissé après l'évaporation de l'eau distillée qui avait subi une longue ébullition dans un vase de verre, y reconnut la présence de la silice, de la potasse et de la chaux, c'est-à-dire des matières qui entrent dans la composition du verre, et en conclut que l'eau avait dissous une partie de celui-ci. Schéele expérimentait en chimiste ; Lavoisier, en physicien » (Grimaux : *Lavoisier*).

Si le procédé employé par Lavoisier est excellent, celui de Schéele n'est cependant pas à dédaigner.

En 1766, Cavendish chercha entre quelles limites de composition un mélange d'hydrogène et d'oxygène détone ; il reconnut que 11 volumes d'hydrogène mélangés à 2 volumes d'air brûlent sans explosion au contact d'une nouvelle quantité d'air, tandis qu'un mélange de 1 partie d'hydrogène avec plus de 9 volumes d'air refuse de brûler et de détoner ; entre ces deux extrêmes, la détonation a toujours lieu.

Après la découverte de l'oxygène (1774), Priestley observa que ce gaz, mélangé à l'hydrogène, donne lieu à une explosion plus énergique que l'air. « Je conjecturai sans peine, dit-il, que l'air inflammable détonerait avec plus de violence et avec plus grand bruit, à l'aide de l'air déphlogistiqué, qu'il ne fait avec l'air commun ; mais l'effet surpassa de beaucoup mon attente, et il n'a jamais manqué de surprendre toutes les personnes devant qui j'en ai fait l'épreuve.

« L'air inflammable exige environ deux tiers d'air commun pour faire la plus forte détonation ; et si, dans cette expérience, on se sert d'une fiole contenant environ une mesure et demie, l'explosion sera si petite qu'on ne pourra l'entendre de plus loin peut-être que de 50 ou 60 verges. Mais si l'on met un peu plus d'un tiers d'air très déphlogistiqué, et le reste d'air inflammable dans cette

même fiole, le bruit, à en juger par l'oreille, sera au moins quarante ou cinquante fois aussi fort qu'avec l'air commun, et égalera presque celui d'un coup de pistolet.

« L'orifice de la fiole dans laquelle on fait cette expérience ne doit pas avoir beaucoup plus d'un quart de pouce de diamètre, et la fiole doit être très forte, sans quoi elle serait certainement brisée par l'explosion. La répercussion est très considérable, et la chaleur que produit l'explosion se fait bien sentir à la main qui tient la fiole. »

Il est probable que ce fut Schéele qui le premier chercha à connaître quel était le résultat de la combustion de l'hydrogène.

« Je mis, dit-il, trois cuillerées à thé de limaille de fer dans une fiole qui pouvait contenir trois onces d'eau : j'y joignis une once d'eau, et j'y mêlais peu à peu une demi-once d'huile de vitriol : le mélange fermenta et s'échauffa vivement. L'écume s'étant un peu affaissée, je fermai la fiole avec un bouchon au travers duquel j'avais fait passer un tube en verre ; je mis cette fiole dans un vase contenant de l'eau chaude (l'eau froide mettrait quelque obstacle à la dissolution). J'approchai une chandelle allumée de l'ouverture du tube. L'air inflammable prit feu, et brûla d'une petite flamme d'un vert jaunâtre ; je pris aussitôt un petit matras, qui pouvait contenir environ 20 onces d'eau, et j'enfonçai assez son col dans l'eau du vase, pour que la flamme de l'air inflammable occupât le milieu du matras. L'eau du vase commença immédiatement à monter dans le matras, est lorqu'elle eut atteint une certaine limite, la flamme s'éteignit. Alors l'eau du matras baissa, (à cause du dégagement de l'air inflammable, qui continuait toujours), et fût bientôt totalement expulsée. La capacité du matras, jusqu'à la limite atteinte par l'eau, était de quatre onces ; ainsi, il s'était perdu la cinquième partie de l'air. J'y fit entrer (dans le matras) quelques onces d'eau de chaux, pour voir si durant la combustion il s'était produit de l'acide aérien (acide carbonique) ; mais je ne trouvai rien de semblable.....

« L'air inflammable étant composé de chaleur et de phlogistique, il n'est pas surprenant que cet air semble disparaître entièrement avec l'*air du feu* (oxygène) et qu'il ne laisse même aucun vestige d'acide aérien ou d'autres substances de cette nature pour résidu. » (*Traité de l'air et du feu*. 1777).

Schéele croyait que le produit de la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène était du calorique.

Vers la même époque (3 janvier 1777) Warltire, dans une lettre adressée à Priestley, décrit une expérience à peu près semblable. Après avoir disposé un flacon producteur d'hydrogène de façon à ce que la courbure inférieure du tube de dégagement plongeât dans l'eau, il recouvrit le jet allumé d'hydrogène avec le récipient d'une machine pneumatique. « L'air inflammable, dit-il, continue de brûler tant qu'il y a dans le récipient, de l'air commun capable d'entretenir la flamme. Les phénomènes, dans cette expérience, sont très remarquables. Il s'évanouit un volume d'air inflammable à peu près égal à celui de l'air commun; sa combustion est accompagnée de beaucoup de lumière et de chaleur ; l'air commun est diminué d'un cinquième de ses dimensions primitives ; immédiatement après la flamme s'éteint ; on voit dans presque tout le récipient une subs-

tance en poudre fine, comme un nuage blanc, et l'air qui reste sous ce verre est parfaitement nuisible. Il faut retirer le tube courbé de dessous le récipient à l'instant où la flamme s'éteint, pour empêcher l'air inflammable de se mêler avec l'autre air dans le récipient. »

L'année précédente (1776) Macquer et Sigaud de Lafond avaient constaté que par la combustion de l'hydrogène il se forme de l'eau :

« Je me suis assuré aussi, dit Macquer, en interposant une soucoupe de porcelaine blanche dans la flamme du gaz inflammable brûlant tranquillement à l'orifice d'une bouteille, que cette flamme n'est accompagné d'aucune fumée fuligineuse ; car l'endroit de la soucoupe que léchait la flamme, est resté parfaitement blanc ; il s'est trouvé seulement mouillé de gouttelettes assez sensibles d'une liqueur blanche comme de l'eau, et qui nous a paru en effet n'être que de l'eau pure. » Macquer ne tira aucune conséquence de cette expérience, et continua à enseigner que l'eau était un corps simple.

Lavoisier et Bucquet, en 1777, firent quelques tentatives pour découvrir le produit de la combustion de l'hydrogène. « Je n'eus pas connaissance alors de l'expérience de M. Macquer, dit Lavoisier, et j'étais dans l'opinion que l'air inflammable, en brûlant, devait donner de l'acide vitriolique ou de l'acide sulfureux. M. Bucquet, au contraire, pensait qu'il en devait résulter de l'air fixe. Pour éclaircir nos doutes, nous remplîmes, au mois de septembre 1777, M. Bucquet et moi, d'air inflammable obtenu par la dissolution du fer dans l'acide vitriolique, une bouteille de cinq à six pintes ; nous la retournâmes, l'ouverture en haut, et, pendant que l'un de nous allumait l'air avec une bougie à l'orifice de la bouteille, l'autre y versa très promptement, à travers la flamme même, deux onces d'eau de chaux ; l'air brûla d'abord paisiblement à l'ouverture du goulot, qui était fort large ; ensuite la flamme descendit dans l'intérieur de la bouteille, et elle s'y conserva encore quelques instants. Pendant tout le temps nous ne cessâmes d'agiter l'eau de chaux et de la promener dans la bouteille, afin de la mettre, le plus qu'il serait possible, en contact avec la flamme ; mais la chaux ne fut point précipitée ; l'eau de chaux ne fit que louchir très-légèrement, en sorte que nous reconnûmes évidemment que le résultat de la combustion de l'air inflammable et de l'air atmosphérique n'était pas de l'air fixe.

« Cette expérience, qui détruisait l'opinion de M. Bucquet, ne suffisait pas pour établir la mienne ; j'étais, en conséquence, curieux de la répéter et d'en varier les circonstances, de manière à la confirmer ou à la détruire. Ce fut dans l'hiver de 1781 à 1782 que je m'en occupai, et M. Gengemble, déjà connu de l'Académie, voulut bien être mon coopérateur pour une expérience qu'il m'était impossible de faire seul. Nous prîmes une bouteille de six pintes, que nous remplîmes d'air inflammable ; nous l'allumâmes très-promptement et nous y versâmes en même temps deux onces d'eau de chaux ; aussitôt nous bouchâmes la bouteille avec un bouchon de liège, traversée d'un tube de cuivre terminé en pointe, et qui correspondait, par un tuyau flexible, avec une caisse pneumatique remplie d'air vital.

« Le bouchon ayant interrompu le contact de l'air inflammable et de l'air de l'atmosphère, la surface de l'air inflammable cessa de brûler, mais il se forma à

l'extrémité du tube de cuivre, dans l'intérieur de la bouteille, un beau dard de flamme très brillant, et nous vîmes avec beaucoup de plaisir l'air vital brûler dans l'air inflammable, de la même manière et avec les mêmes circonstances que l'air inflammable brûle dans l'air vital. Nous continuâmes assez longtemps cette combustion, en agitant l'eau de chaux et en la promenant dans la bouteille sans qu'elle donnât la moindre apparence de précipitation; enfin, une légère détonation qui se fit, et que nous attribuâmes à quelque portion d'air commun qui sans doute était resté, éteignit la flamme et mit fin à l'expérience.

« Nous répétâmes deux fois cette expérience, en substituant à l'eau de chaux, dans l'une, de l'eau distillée, dans l'autre, de l'alcali affaibli ; l'eau, après la combustion, se trouva aussi pure qu'auparavant; elle ne donnait aucun signe d'acidité, et la liqueur alcaline était précisément dans le même état qu'elle était avant l'expérience.

« Ces résultats me surprirent d'autant plus, que j'avais antérieurement reconnu que, dans toute combustion, il se formait un acide, que cet acide était l'acide vitriolique, si l'on brûlait du soufre, l'acide phosphorique, si l'on brûlait du phosphore, l'air fixe, si l'on brûlait du charbon; et que l'analogie m'avait porté invinciblement à conclure que la combustion de l'air inflammable devait également produire un acide. »

Les expériences de Lavoisier, de Bucquet et de Gengemble ne donnèrent donc que des résultats négatifs.

Warltire, dans une lettre adressée à Priestley (18 avril 1781), l'informe qu'il a, comme lui, observé la production d'humidité lors de la combustion de l'air inflammable.

« J'ai brûlé, dit-il, de l'air inflammable dans des vaisseaux de verre, depuis que j'ai vu que vous vous hasardiez à le faire, et j'ai observé comme vous, que quoique le verre fût net et sec auparavant, il devenait humide, et se couvrait d'une espèce de suie, après la combustion de l'air. »

Warltire conclut de cette expérience que l'air commun dépose son humidité lorsqu'il est phlogistiqué.

Warltire, après avoir mélangé de l'air inflammable à de l'air commun et fait détoner le mélange, crut reconnaître qu'il y avait toujours une perte de poids: « Dès que l'étincelle électrique avait passé à travers ces airs, le flacon devenait chaud ; et il se refroidissait en restant exposé à l'air commun de la chambre. Je le raccrochais alors à la balance, et je trouvais toujours une perte de poids; mais elle n'était pas constamment la même. Son terme moyen était d'environ deux grains. »

Dans l'été de 1781, Cavendish qui avait eu connaissance des expériences de Priestley et de Warltire, fit une suite d'expériences dont l'objet principal était de déterminer la cause de la diminution de l'air commun par la combustion de l'air inflammable, et de découvrir ce que devenait l'air ainsi perdu. Il montra qu'il n'y avait pas, dans ces circonstances, production d'air fixe (ac. carbonique), et prouva que Warltire s'était trompé lorsqu'il avait cru constater une diminution de poids après la détonation du mélange d'hydrogène et d'oxygène. Il établit, que, lorsqu'on faisait détoner un mélange d'air commun et d'air inflamma-

ble fait dans de justes proportions, l'air commun était diminué d'un cinquième de son volume, tandis que le second disparaissait presque en totalité, et que le résultat de cette expérience était de l'eau pure. Il annonça, en outre, que lorsqu'on substituait de l'oxygène à l'air ordinaire, dans des proportions telles, qu'il ne restât pas d'oxygène après le passage de l'étincelle électrique, on n'avait encore que de l'eau pure; mais que si les proportions du mélange étaient telles que l'oxygène fût en excès, l'eau obtenue contenait toujours un peu d'acide azotique.

Il conclut de ses expériences que l'air vital (oxygène) était simplement de l'eau privée de son phlogistique, et l'air inflammable, du pur phlogistique. Les expériences de Cavendish ne furent communiquées à la Société Royale de Londres que le 15 janvier 1784, c'est-à-dire après la publication du mémoire de Lavoisier dont nous parlerons plus loin.

Avant Cavendish, Watt, à qui Priestley avait communiqué le résultat de ses observations sur la détonation du gaz inflammable mélangé à l'oxygène ou à l'air commun, et qui avait fait lui-même un grand nombre d'expériences pour s'assurer du phénomène, considérait l'eau comme une combinaison d'oxygène et de phlogistique. Cette opinion de Watt se trouve dans une lettre adressée à de Luc, datée du 26 novembre 1783, et lue à la Société Royale le 29 avril 1784. Le 22 avril 1783, Watt avait adressé à Priestley une lettre à ce sujet, pour la présenter à la Société Royale de Londres; mais avant que Priestley en eût trouvé l'occasion, il avait fait part à Watt de quelques expériences qui lui semblaient contraires à cette théorie. Watt désira alors que la publication de cette lettre fût différée jusqu'à nouvel ordre. Cette première lettre de Watt fut montrée par Priesltey à plusieurs membres de la Société Royale et remise au président en le prévenant du désir de l'auteur que la lecture en fût différée; elle ne fût lue à la Société que le 22 avril 1784. Comme elle était reproduite, pour la plus grande partie, presque mot à mot dans la lettre à de Luc, on jugea qu'il était inutile de l'imprimer et qu'il suffisait pour donner une date authentique aux idées de l'auteur, de marquer par des guillemets, dans l'impression de la seconde lettre, les passages tirés de la première.

Watt déclare, dans sa seconde lettre, que ce n'est qu'avec répugnance et pour se rendre à l'invitation de quelques amis, qu'il s'est déterminé à publier son hypothèse sur la constitution de l'eau, avant qu'elle ait été confirmée ou détruite par des expériences ultérieures.

Lavoisier, très surpris des résultats obtenus dans ses expériences en commun avec Bucquet et Gengemble, résolut de recommencer celles-ci avec plus d'exactitude et plus en grand. Il fit construire un appareil qui, composé de deux caisses pneumatiques, l'une remplie d'oxygène, l'autre d'hydrogène, lui permit de continuer la combustion aussi longtemps qu'il le jugeait convenable; des tuyaux à robinet communiquaient avec ces caisses, et se réunissaient ensuite en un seul ajutage, lequel s'engageait dans une tubulure usée à l'émeri et située à la partie supérieure de la cloche où devait se faire l'expérience.

« Ce fut le 24 juin 1783, dit Lavoisier, que nous fîmes cette expérience, M. de Laplace et moi, en présence de MM. le Roi, de Vandermonde, de plusieurs autres

académiciens, et de M. Blagden, aujourd'hui secrétaire de la Société royale de Londres ; ce dernier nous apprit que M. Cavendish avait déjà essayé, à Londres, de brûler de l'air inflammable dans des vaisseaux fermés, et qu'il avait obtenu une quantité d'eau très sensible.

« Nous commençâmes d'abord à chercher, par voie de tâtonnement, quelle devait être l'ouverture de nos robinets pour fournir la juste proportion des deux airs ; nous y parvînmes aisément en observant la couleur et l'éclat du dard de flamme qui se formait au bout de l'ajutoir ; la juste proportion des deux airs donnait la flamme la plus lumineuse et la plus belle. Ce premier point trouvé, nous introduisîmes l'ajutoir dans la tubulure de la cloche, laquelle était plongée sur du mercure, et nous laissâmes brûler les airs jusqu'à ce que nous eussions épuisé la provision que nous en avions faite : dès les premiers instants, nous vîmes les parois de la cloche s'obscurcir et se couvrir de vapeurs ; bientôt elles se rassemblèrent en gouttes et ruisselèrent de toutes parts sur le mercure, et, en quinze ou vingt minutes, sa surface s'en trouva couverte. L'embarras était de rassembler cette eau ; mais nous y parvînmes aisément en passant une assiette sous la cloche sans la sortir du mercure, et en versant ensuite l'eau et le mercure dans un entonnoir de verre : en laissant ensuite couler le mercure, l'eau se trouva réunie dans le tube de l'entonnoir ; elle pesait un peu moins de 5 gros.

« Cette eau, soumise à toutes les épreuves qu'on put imaginer, parut aussi pure que l'eau distillée : elle ne rougissait nullement la teinture de tournesol ; elle ne verdissait pas le sirop de violettes ; elle ne précipitait pas l'eau de chaux ; enfin, par tous les réactifs connus, on ne put y découvrir le moindre indice de mélange.

« Comme les deux airs étaient conduits des caisses pneumatiques à la cloche par des tuyaux flexibles de cuir, et qu'ils n'étaient pas absolument imperméables à l'air, il ne nous a pas été possible de nous assurer de la quantité exacte des deux airs dont nous avions ainsi opéré la combustion ; mais, comme il n'est pas moins vrai en physique qu'en géométrie, que le tout est égal à ses parties, de ce que nous n'avions obtenu que de l'eau pure dans cette expérience, sans aucun autre résidu, nous nous sommes crus en droit d'en conclure que le poids de cette eau était égal à celui des deux airs qui avaient servi à la former. On ne pourrait faire qu'une objection raisonnable contre cette conclusion : en admettant que l'eau qui s'était formée était égale en poids aux deux airs, c'était supposer que la matière de la chaleur et de la lumière qui se dégage en grande abondance dans cette opération, et qui passe à travers les pores des vaisseaux, n'avait pas de pesanteur ; or on pouvait regarder cette supposition comme gratuite . . . .

« Comme l'expérience dont je viens de donner les détails avait acquis beaucoup de publicité, nous en rendîmes compte dès le lendemain 25 à l'Académie, et nous ne balançâmes pas à en conclure que l'eau n'est point une substance simple, et qu'elle est composée poids pour poids d'air inflammable et d'air vital.

« Nous ignorions alors que M. Monge s'occupât du même objet, et nous ne l'apprîmes que quelques jours après par une lettre qu'il adressa à M. Vandermonde, et que ce dernier lut à l'Académie ; il y rendait compte d'une expérience

lu même genre, et qui lui a donné un résultat tout semblable. L'appareil de I. Monge est extrêmement ingénieux : il a apporté infiniment de soin à déterniner la pesanteur spécifique des deux airs : il a opéré sans perte, de sorte que on expérience est beaucoup plus concluante encore que la nôtre, et ne laisse ien à désirer : le résultat qu'il a obtenu a été de l'eau pure, dont le poids s'est rouvé, à très peu de chose près, égal à celui des deux airs ».

Lavoisier, avec l'aide de Meusnier, reprit ces expériences dans l'hiver de 1783 1784, ils trouvèrent ainsi que l'eau est composée en volume de :

Air vital	12 volumes
Air inflammable	22,92 —

Après avoir opéré la synthèse de l'eau, Lavoisier et Meusnier en firent l'anayse. Ils rendirent compte de leurs expériences dans un mémoire lu à l'Académie e 21 avril 1784.

« La question qu'il s'agissait de résoudre, disent-ils, était donc de décomposer 'eau, en lui présentant des intermèdes capables de s'unir à l'un de ses principes onstituants, et tendant à cette union avec une force supérieure à celle qui lie es principes entre eux ; et, puisqu'il était si naturel de penser qu'outre l'air nflammable, l'eau contient encore l'air déphlogistiqué que nous avions vu conribuer à sa formation, il fallait chercher à en séparer ce dernier par le moyen es corps avec lesquels on lui connaît une grande affinité : c'était donc parmi es corps combustibles et les métaux calcinables que nous pouvions espérer de rouver les agents propres à opérer cette décomposition ».

Lavoisier avait déjà décomposé l'eau, par voie humide, au moyen du fer. De limaille de fer et de l'eau, mises en petite quantité dans la partie supérieure 'une cloche pleine de mercure, avaient fourni, au bout de quelque temps, une uantité notable d'hydrogène ; le fer s'était oxydé aux dépens de l'oxygène de eau.

Lavoisier et Meusnier décomposèrent alors la vapeur d'eau par le fer chauffé u rouge. Ils firent passer dans un tube de fer incandescent soit de l'eau en vaeur fournie par une cornue adaptée à l'une des extrémités de ce tube, soit de eau versée goutte à goutte au moyen d'un robinet qui se vaporisait en atteinant la partie rouge du tube ; ils obtinrent ainsi de l'hydrogène qu'ils recueillint sur la cuve à eau. Le tube en fer, qui servait à ces opérations, éprouva ccessivement une altération considérable qui le rendit de moins en moins prore à décomposer l'eau, et finit par ne plus pouvoir servir aux expériences, à use de la couche épaisse d'oxyde qui recouvrait ses parois intérieures.

« Nous cherchâmes ensuite à constater si, en mesurant toute l'eau qu'on fait sser dans l'appareil ci-dessus, et recueillant de même celle qui se condense, rès en avoir parcouru toute la longueur, il se trouverait entre ces deux quanés une différence notable qu'on put attribuer à l'eau décomposée qui aurait nsi changé de nature : ainsi, au lieu de faire aboutir immédiatement le tube de r à l'appareil pneumato-chimique (cuve à eau) nous interposâmes un serpentin vironné d'eau froide (fig. 31), et l'eau qui se condensait dans ce réfrigérant, était rsée dans un flacon tubulé, d'où les produits aériformes se rendaient, comme

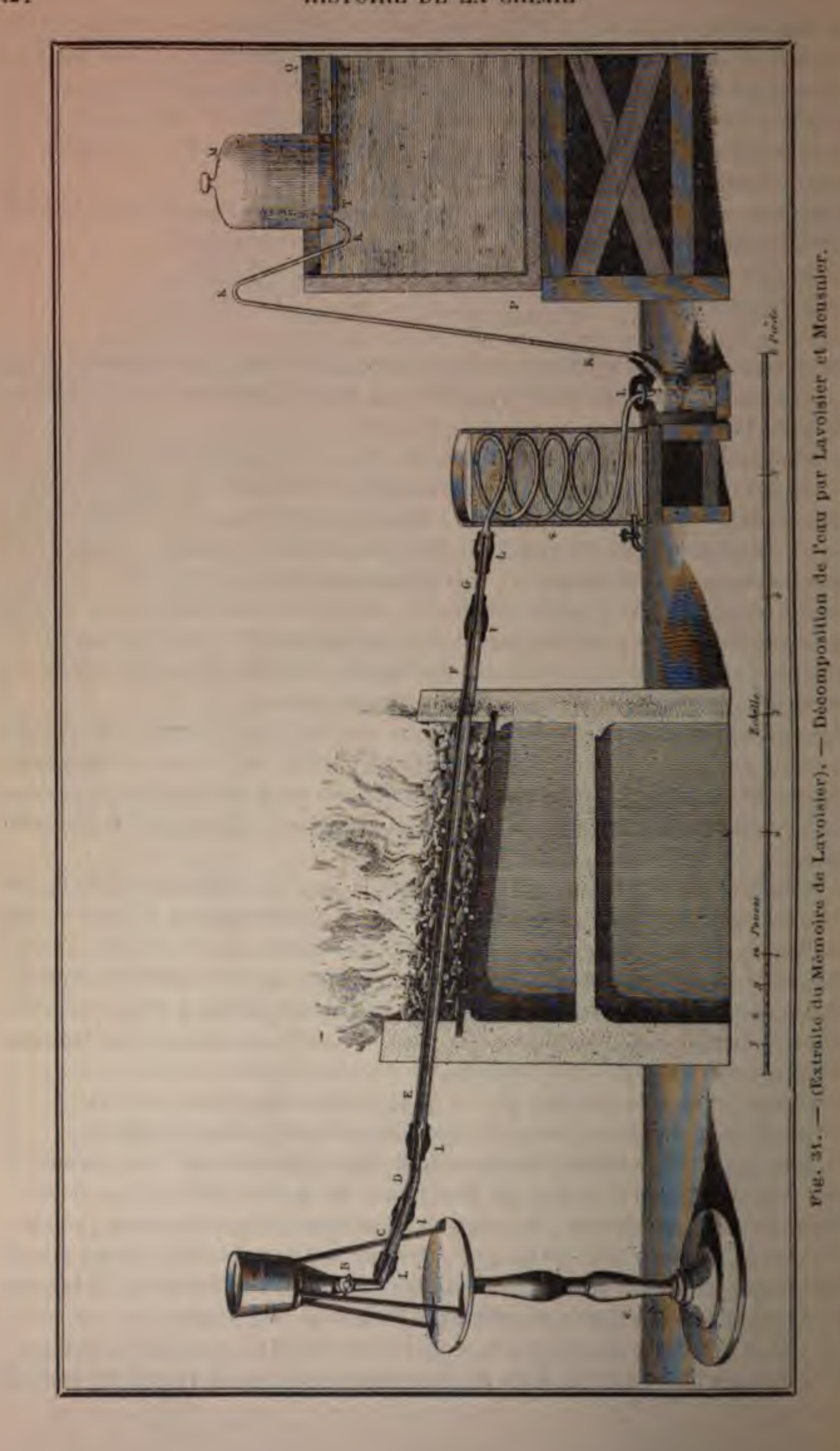


Fig. 31. — (Extraite du Mémoire de Lavoisier). — Décomposition de l'eau par Lavoisier et Meusnier.

à l'ordinaire, sous les cloches de l'appareil, par un conduit particulier appliqué à la tubulure du flacon. La planche jointe à ce mémoire donne une idée complète de toute cette disposition ; on y voit en détail l'entonnoir qui verse l'eau goutte à goutte, à l'aide d'un robinet qui en traverse la queue, le tube de fer où elle passe ensuite, le brasier qui l'échauffe, le serpentin, le récipient, et enfin la cloche où est recueilli l'air inflammable ; il est presque inutile d'observer que toutes les parties de cet appareil étaient hermétiquement fermées par des luts, de l'exactitude desquels on s'est assuré avec le plus grand soin.

« Plusieurs membres de l'Académie voulurent bien être témoins de cette expérience importante ; il en résulta 125 pintes d'air inflammable, et il s'en fallut de 3 onces 1 gros que l'eau reçue au sortir de l'appareil égalât celle que l'entonnoir supérieur y avait versée.....

« Une seconde expérience, faite avec le même canon, dans la vue de le calciner entièrement, a encore fourni 61 pintes d'air inflammable, avec une déperdition d'eau de 1 once 7 gros.....

« Nous entreprîmes une nouvelle expérience dont l'objet était de constater si le fer augmente de poids quand il se calcine par le contact de l'eau, comme quand il se calcine dans l'air libre ou dans l'air déphlogistiqué. C'était le moyen le plus direct de répondre à l'objection qu'on pourrait peut-être encore faire contre la décomposition de l'eau, en attribuant tout l'air inflammable que nous avons obtenu au métal qui l'aurait fourni, et non à l'eau de laquelle nous croyons qu'il provient ; dans cette manière de voir, le fer, perdant un de ses principes, diminuerait de poids, tandis que, dans la théorie que nous avons adoptée, il doit, au contraire, augmenter. Cette expérience était donc la plus propre à décider la question d'une manière définitive.

« N'ayant pu encore obtenir aucun des tubes de cuivre rouge que nous avions demandés afin d'y introduire un morceau de fer d'un poids connu et déterminé scrupuleusement, nous cherchâmes au moins à en faire une sorte d'imitation avec un nouveau tube de fer dans lequel nous fîmes appliquer une feuille de cuivre rouge qui lui servait de doublure ; nous ne pûmes à la vérité fermer exactement la jointure longitudinale, parce qu'il n'y a point de soudure qui ne soit trop fusible pour le degré de chaleur que nous avions intention de produire ; mais si nous ne préservâmes pas en entier le fer du canon de l'action de l'eau en vapeur, nous diminuâmes au moins de beaucoup cette action étrangère à notre objet présent. Nous introduisîmes dans cet appareil une baguette de fer plate, roulée sur elle-même comme le filet d'une vis, et occupant ainsi une longueur de 18 pouces ; et, pour éviter que, devenue plus fusible, elle n'adhérât à la doublure de cuivre ; nous la mîmes dans un canal de même métal, avec lequel nous devions la retirer avec facilité quand l'opération serait finie ; notre baguette de fer pesait exactement 2 onces 5 gros 47 grains.

« Cette opération consomma 1 once 5 gros 54 grains d'eau, et produisit 53 pintes d'air inflammable ; la baguette de fer, calcinée par l'eau, avait éprouvé à sa surface une sorte de fusion, qui en avait arrondi les arrêtes, et son poids se trouva augmenté de 2 gros 54 grains, comme notre théorie le demandait ».

Lavoisier et Meusnier décomposèrent ensuite l'eau au moyen du charbon.

« Pour priver le charbon de tout l'air inflammable par lequel il pouvait encore participer à l'état du bois dont il vient originairement, et que la simple chaleur aurait pu en dégager, nous l'épuisâmes entièrement en le tenant, pendant deux heures et demie, dans un creuset rougi à blanc, qui n'était fermé qu'autant qu'il fallait pour empêcher le libre accès de l'air extérieur.

« Il était aisé de prévoir le résultat de cette expérience, d'après la théorie donnée antérieurement par M. Lavoisier sur la combustion du charbon ; ce corps, uni avec l'air déphlogistiqué de l'eau, devait produire de l'air fixe, et l'air inflammable de l'eau devait ainsi en être mêlé en grande quantité.

« Nous mîmes donc dans notre appareil 4 gros et 15 grains de charbon préparé comme nous l'avons dit plus haut, et nous procédâmes d'ailleurs comme dans les autres expériences ; celle-ci dissipa 2 onces 3 gros d'eau, qui, avec le charbon, composaient un total de près de 3 onces, et nous ne trouvâmes de toutes ces substances que 6 grains de cendres, qui restèrent dans le canal de cuivre où le charbon avait été arrangé ; mais il s'était formé 118 pintes d'un fluide aériforme inflammable, qui, éprouvé fréquemment par l'alcali caustique, contenait un peu plus du quart de son volume d'air fixe ; il pesait à peu près la moitié de l'air atmosphérique, et cette pesanteur cadrait parfaitement avec les proportions dans lesquelles la théorie indiquait que l'air fixe et l'air inflammable de l'eau devaient se trouver mélangés. »

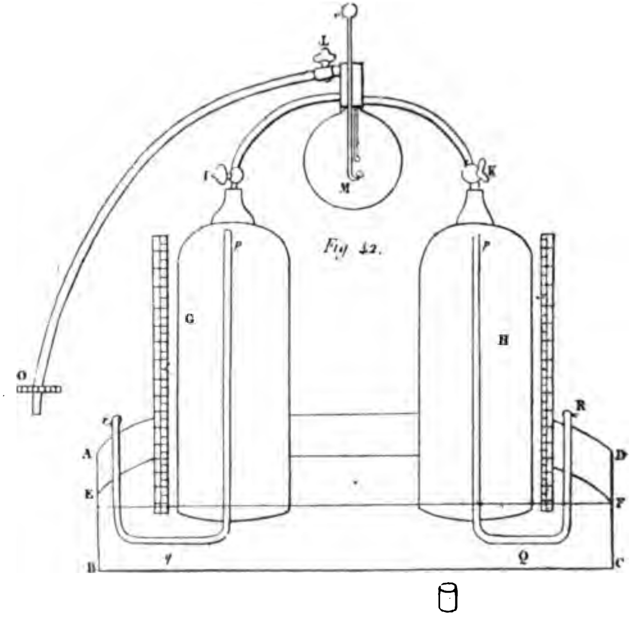


Fig. 32. — Appareil de Monge.

Monge, comme nous l'avons vu plus haut dans le passage cité du mémoire de Lavoisier, avait imaginé un appareil particulier pour déterminer par synthèse la composition de l'eau, en employant l'étincelle électrique pour provoquer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène.

Cet appareil est représenté par la figure 32.

ABCD est la coupe d'une cuve à eau, remplie d'eau jusqu'à la hauteur de la ligne EF.

G et H sont deux grandes cloches, plongeant dans l'eau de la cuve et destinées à servir de réservoir, l'une à l'oxygène, l'autre au gaz hydrogène. Chacune de ces cloches portent une règle sur laquelle sont tracées des divisions correspondantes à une pinte.

Des tuyaux de métal fixés à la partie supérieure de ces cloches établissent entre elles et le ballon M une communication que l'on interrompt à volonté en fermant les robinets I, K. Un troisième tuyau de métal, portant aussi un robinet en L, établit une autre communication de l'intérieur du ballon avec une pompe pneumatique dont la platine est supposée en O. Enfin le ballon renferme un excitateur électrique en argent.

Lorsqu'on veut faire usage de cet appareil, on commence par éprouver la fidélité des luts et des robinets, en tenant pendant quelque temps l'eau suspendue dans les cloches ; lorsqu'on s'est assuré qu'ils ne donnent pas accès à l'air, on ouvre les robinets L et K, puis, en faisant jouer la pompe pneumatique, on élève l'eau dans la cloche H jusqu'à ce qu'elle entre sous la virole de métal qui la termine, et on ferme le robinet avant qu'elle atteigne la hautenr de la clé. On achève de remplir d'eau l'espace qui reste, en aspirant l'air par le tube de verre PQR, dont on élève l'extrémité P jusqu'à la clé du robinet : le bout extérieur de ce tube est garnie d'une soupape de vessie. Cela fait, on introduit dans la cloche l'oxygène qui doit servir à l'opération.

Le récipient G étant rempli d'hydrogène par le même procédé, on ouvre le robinet K pour faire entrer dans le ballon un volume déterminé d'oxygène du récipient H ; ce qui est facile en suivant l'élévation de la surface de l'eau sur l'échelle graduée et fermant le robinet à l'instant précis où elle est au niveau de la division. Ouvrant alors le robinet I, on laisse entrer l'hydrogène jusqu'à refus dans le ballon ; et tous les robinets étant fermés, on fait passer l'étincelle électrique au moyen de l'excitateur,

Après la première explosion, on laisse passer dans le ballon un nouveau volume d'oxygène égal au premier, et on fait de nouveau passer l'étincelle ; on continue ainsi tant qu'il y a inflammation.

Quand le mélange ne s'enflamme plus, on le vide par la pompe pneumatique, et on le recueille dans un appareil adapté à la pompe. On peut donc, à l'aide de cet appareil, multiplier les explosions à volonté, déterminer le volume des deux gaz employés et peser l'eau obtenue.

Au mois de février 1785. Lavoisier et Meusnier entreprirent de faire en grand la synthèse de l'eau, au moyen d'appareils exécutés avec le plus grand soin ; ils opérèrent en présence d'une commission nombreuse de l'Académie des sciences et d'un grand nombre de savants. Ils employèrent un ballon semblable à celui de l'appareil de Monge, mais sept à huit fois plus grand, communiquant avec une machine pneumatique (fig. 33).

Au lieu de faire entrer immédiatement dans ce ballon une quantité déterminée d'hydrogène pour produire la détonation avec l'oxygène, l'hydrogène y était

apporté par un ajutage d'un diamètre capillaire, de manière qu'une fois allumé, il continuait de brûler, la pointe de la flamme en bas, tant qu'il restait de l'oxygène.

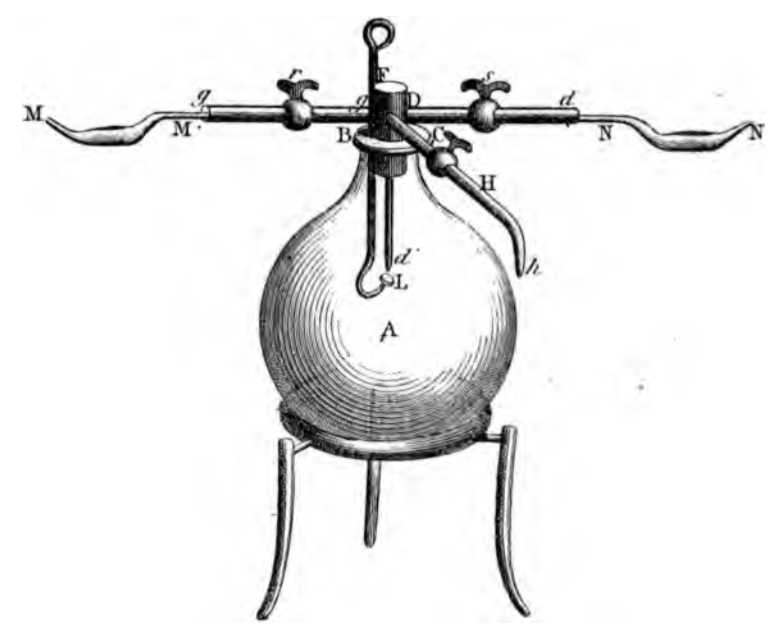


Fig. 33. — Appareil de Lavoisier et Meusnier pour la synthèse de l'eau.

Les gaz avaient été préparés avec soin, et tenus pendant quelque temps sur une dissolution de potasse afin de les dépouiller de tout acide ; en outre, avant d'entrer dans le ballon, ils passaient sur de la potasse qui les desséchait. L'hydrogène avait été obtenu par la décomposition de l'eau au moyen du fer incandescent ; l'oxygène provenait de la décomposition de l'oxyde rouge de mercure.

Pour le succès de l'expérience, il importait surtout que l'écoulement de l'hydrogène fût constamment uniforme, et que les volumes des gaz pûssent être déterminés avec précision. On arriva à ce résultat au moyen d'un appareil imaginé par Lavoisier, et perfectionné par Meusnier. Voici la description qu'en fit Meusnier, en 1782, dans le recueil de l'Académie des sciences.

« Cet appareil (fig. 34) est formé de deux caisses ABCD, EFGH, dont l'une remplie d'eau, reçoit l'autre où est renfermé le gaz qu'il s'agit de manœuvrer, au moyen de la pression que la caisse supérieure exerce sur lui par son poids, et qui, est déterminé à s'échapper par les issues qui lui sont ouvertes.

« Cette pression est modérée à volonté par un contre-poids variable, qui contre-balance une partie du poids de la caisse EFGH ; mais le frottement des poulies et la résistance des cordes que M. Lavoisier y avait d'abord employées, apportant à l'enfoncement de cette caisse une résistance qui en rendait la pression fort inégale, j'y ai substitué un levier MSP de quatre pieds de longueur, et portant à ses extrémités deux arcs de cercle du même diamètre et d'un dévelop-

nent égal à l'espace que la caisse EFGH doit parcourir entre ses positions .rêmes ; par cette disposition, la caisse EFGH se trouve comme suspendue à ɜ poulie de quatre pieds de diamètre, et la résistance réduite presque à rien ; ɛe du levier MSP est formé par deux tourillons d'acier dont le mouvement ɛécute dans deux gorges de métal de cloche, fixées à la partie supérieure du ntant RS ; et au lieu de suspendre la caisse mobile à des cordes susceptibles s'allonger ou de se raccourcir, j'ai employé à cet usage des chaînes plates en

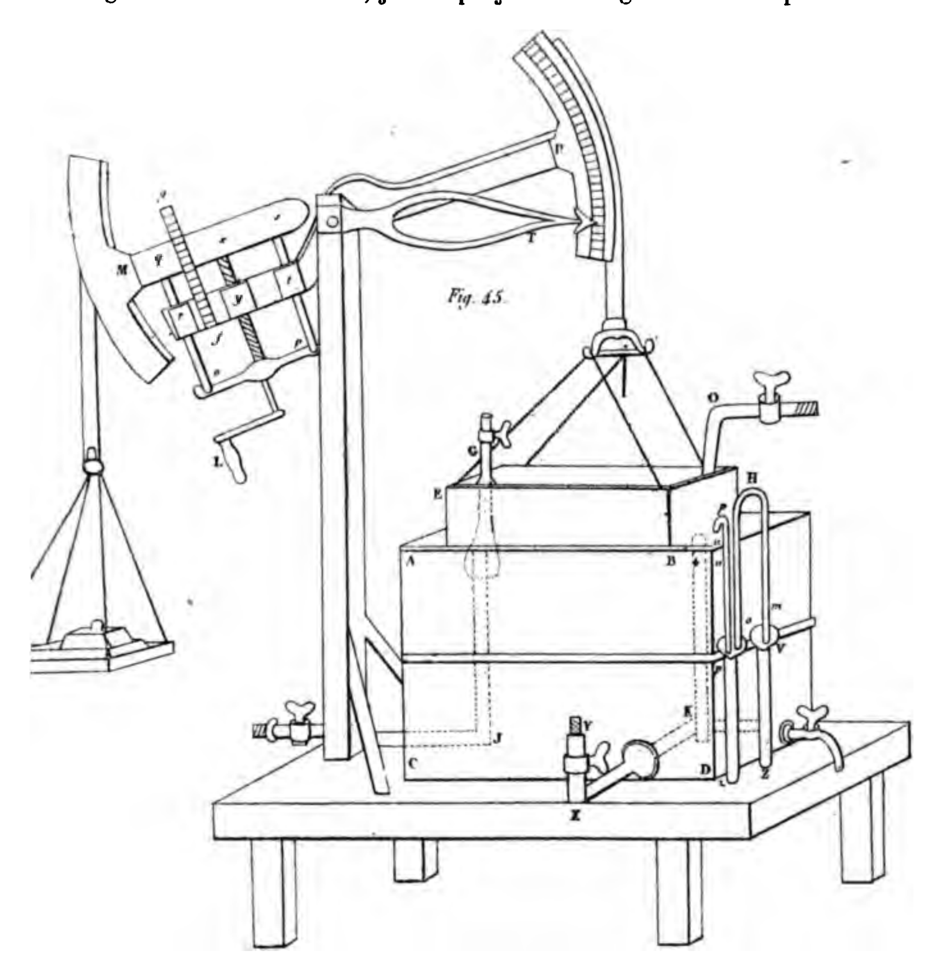


Fig. 34. — Appareil de Lavoisier, perfectionné par Meusnier.

de fer, pareilles à celles que M. de Vaucanson a substituées aux courroies ns son moulin à organser les soies, et construites avec la belle machine qu'il ait inventée pour mettre cette espèce de chaîne à un prix très modique. Ces aînes s'enveloppent sans aucune raideur sur les arcs de cercle qui terminent levier MSP, et leur forme a encore l'avantage d'empêcher que la caisse EFGH, tournant sur elle-même, ne frotte contre les parois de la caisse intérieure.

« Mais il ne suffisait pas que le mouvement de la caisse EFGH fût assez libre pour n'occasionner par lui-même aucune inégalité à la pression qu'elle exerce sur l'air qui y est renfermé, il fallait remédier à une autre cause capable d'altérer encore la parfaite uniformité de pression dont cette machine doit être susceptible. En effet, à mesure que la caisse EFGH s'enfonce dans l'eau de la caisse inférieure, les matériaux dont elle est composée occasionnent un déplacement d'eau dont l'effet est de soutenir une portion de leur poids, ce qui ferait diminuer de plus en plus la pression soufferte par l'air intérieur. Quoique cette variation ne dût pas être bien considérable, j'ai cru cependant devoir y remédier en faisant en même temps varier le bras du levier du contre-poids opposé à la caisse, dans la même proportion que le poids de celle-ci diminue par son enfoncement dans l'eau.

« Pour remplir cet objet, l'arc de cercle auquel ce contre-poids est suspendu, tient à une pièce à part *qf* indépendante du levier ; elle peut s'approcher ou s'éloigner, parallèlement à elle-même, de la partie correspondante *rt*, et le levier est coudé au centre, de manière que la ligne du milieu de la pièce *qf* passe par le centre de rotation quand elle est appliqué contre la partie *rt*.

« Le mouvement par lequel la pièce *qf* s'approche ou s'éloigne, s'exécute par le moyen d'un chassis de fer *opqf*, dont les deux branches *oq*, *pf*, fixées solidement en *q* et en *f*, et parfaitement égales de grosseur d'un bout à l'autre, glissent dans deux canons de cuivre *rt*, faisant partie de la pièce dormante *rt*. Enfin une vis de fer *x z*, saisie par deux colliers en *x* et en *z*, et passant dans un écrou de cuivre *y*, fixé dans l'intérieur de la pièce dormante, oblige le chassis et l'arc de cercle à se mouvoir quand on la fait tourner à l'aide de la manivelle L, et sert à régler à volonté la distance des deux pièces *qf* et *rt*.

« Il est clair maintenant qu'à l'aide de ce mécanisme, le bras du levier du contre-poids varie en même temps que la caisse mobile s'enfonce ; quand, en effet, les pièces *qf* et *rt* sont éloignées l'une de l'autre, le centre de l'arc de cercle M ne se confondant plus avec le centre de la rotation du levier, se meut de plus en plus vers l'extrémité P, à mesure que le levier s'incline ; et le contre-poids s'approchant par conséquent du montant RS, son bras de levier diminue en même temps, en sorte qu'en réglant convenablement pour chaque expérience la distance des pièces *qf* et *rt*, la caisse EFGH exerce continuellement sur l'air qu'elle renferme, la même pression dans toutes ses positions : la distance dont il s'agit, nécessaire pour obtenir cette égalité, est différente pour les divers degrés de pression constante qu'on a pour objet d'occasionner; et une échelle graduée *fg*, fixée à la partie dormante, sert à régler cette distance, d'après une table construite, une fois pour toutes, par des expériences préliminaires.

« Après avoir ainsi obtenu une pression constante dans tous les états de l'appareil, il était aisé de connaître les volumes d'air qu'il contient à chaque position, en déterminant d'une manière précise les divers degrés d'enfoncement de la caisse EFGH ; j'ai fixé pour cela au montant RS une aiguille T horizontale et immobile; mais l'arc de cercle P est garnie d'un limbe gradué en pouces et lignes, de sorte que l'aiguille indique à chaque instant les plus petits mouvements de la caisse, et par conséquent les quantités d'air qu'elle fournit, lors-

qu'elles ont été une fois mesurées par des expériences directes faites avec divers degrés de pression, et inscrites pour chaque degré du limbe, sur des tablès dressées à cet effet. On voit par là combien il était essentiel de suspendre la caisse à des chaînes plutôt qu'à des cordes, dont l'allongement ou le raccourcissement auraient occasionné des erreurs dans cette mesure de l'air contenu.

« Il ne s'agissait plus que d'éviter toute espèce de déperdition dans le trajet que l'air avait à faire depuis la caisse mobile où il est renfermé, jusqu'aux divers appareils où il peut être question de le conduire. Or, en laissant échapper l'air par le tuyau O dépendant de la caisse EFGH, comme M. Lavoisier l'avait pratiqué dans son soufflet hydraulique, on était assujetti à employer des tuyaux flexibles qui pussent se prêter aux mouvements de cette caisse, et ces sortes de tuyaux sont toujours sujets à laisser perdre quelque portion d'air, comme nous avons eu plus d'une fois l'occasion de le reconnaître. Pour remédier à cet inconvénient, je préfère de donner à l'air contenu dans l'appareil une issue dépendante de la caisse inférieure et par conséquent fixe comme elle : j'ai fait en conséquence établir en K sur le fond de la caisse inférieure, un tuyau vertical semblable au tuyau J, par lequel on introduit l'air qu'il s'agit d'employer (*ils sont l'un et l'autre figurés en lignes ponctuées*). Ce tuyau s'élève au-dessus du niveau de l'eau, et par ce moyen a toujours son extrémité supérieure ouverte dans l'air que renferme la caisse mobile ; il se coude à angle droit à son extrémité inférieure ; et la partie KX couchée horizontalement sur le fond de la caisse, en traverse une face verticale, et vient, après avoir fait un nouveau coude, se terminer en Y par un collet à vis propre à y adapter des conduits de différentes formes. Un robinet appliqué à cette extrémité extérieure du tuyau dont il s'agit, permet à l'air de la caisse mobile de s'échapper à volonté.

« J'ai cru enfin qu'il serait très utile de connaître exactement la pression soufferte par l'air renfermé dans la caisse mobile et qui détermine la vitesse de son écoulement ; pour cela un second embranchement part du pied du tuyau vertical qui vient d'être décrit, et vient en Z, après avoir traversé l'autre paroi verticale de la caisse fixe ; il remonte ensuite verticalement en ZV, et se termine par une espèce de godet un peu évasé; de sorte que ce tuyau communique par le bas avec l'eau de la caisse, et se termine par un godet semblable au précédent.

« Un siphon de verre à deux branches *mno*, communique d'une part avec le tuyau ZV, dans lequel il est fixé par le moyen d'un bouchon de liège qu'il traverse, et qui est ensuite recouvert de mastic ; l'autre branche du siphon est ajustée de même au tuyau voisin *zv* ; enfin un tube de verre droit *rp*, ouvert par sa partie supérieure, est semblablement mastiqué, et communique avec l'intérieur du tuyau *zv*. Il est clair que l'eau s'élève dans ce dernier en *u*, au même niveau que dans la caisse fixe ; elle monte aussi dans la branche *no* du siphon ; mais celui-ci communiquant avec l'air intérieur de la caisse mobile, la pression soufferte par cet air agit sur la surface de l'eau contenue dans la branche *no* et la tient quelque part en *v*, de sorte que la différence *uv* d'un niveau à l'autre, mesurée par le moyen d'une échelle graduée, donne en pouces et lignes d'eau, directement et d'un coup d'œil, la colonne à laquelle la pression de l'air intérieur peut faire équilibre.

« Cet indicateur sert à disposer la machine de manière que la pression soit constante, et ajoute un nouveau degré d'exactitude à l'évaluation qu'on est souvent dans le cas de faire des quantités d'air employées, puisque, outre le volume qui est déjà parfaitement connu, il faut encore qu'on tienne compte de l'état de compression de tout fluide élastique, pour en connaître la quantité absolue. »

Avec l'appareil imaginé par Meusnier, on peut faire des expériences sur des quantités de gaz considérables, et même illimitées, puisque, pendant la durée de l'opération, on peut remplir la caisse mobile avec le gaz sur lequel on opère, autant de fois qu'on le juge à propos.

L'appareil, employé dans l'expérience du mois de février 1785 chez Lavoisier, se composait de deux de ces gazomètres, l'un pour l'oxygène, l'autre pour l'hydrogène.

Les quantités de gaz consommées, déterminées par des pesées exactes, furent, déduction faite de 456 grains pour le poids du gaz résidu, de 2364,66 grains d'oxygène, et de 471,125 d'hydrogène, dont il faut retrancher 35,25 grains d'humidité enlevés au premier par la potasse, et 44,25 grains d'humidité contenus dans le second ; le poids total des gaz employés fut donc de 3188,4 grains.

Lavoisier et Meusnier recueillirent 3219 grains d'eau, c'est-à-dire environ 30 grains de plus que le poids des gaz, excès qui provenait probablement d'une légère erreur dans la détermination du poids des gaz, occasionnée par la différence de température du ballon où ils devaient être pesés et de celle de l'intérieur des caisses. L'eau obtenue était légèrement acide. Ils conclurent de leur expérience que l'eau est composée de :

85 grains d'oxygène
15 grains d'hydrogène
100

Le Fèvre de Gineau résolut de répéter cette expérience, et, afin de rendre son travail utile à la science et aux physiciens, il voulut opérer en public. L'expérience, qui dura douze jours, fut annoncée dans le *Journal de Paris*, et tous les savants furent invités à y assister. Il en rendit compte dans un mémoire lu à la séance publique du Collège Royal du 10 novembre 1788.

L'oxygène employé fut préparé au moyen du bioxyde de manganèse ; il occupait un volume de 35085,1 pouces cubiques à la température de + 10° et à la pression de 28 pouces de mercure ; il pesait 18298,5 grains.

L'hydrogène fut préparé par du fer doux attaqué au moyen d'acide sulfurique étendu de cinq parties d'eau. Son volume, à la même pression et à la même température, était de 7496,7 pouces cubes ; il pesait 4756,3 grains.

Le poids des deux gaz employés était de	23054,8 grains.
Dont il faut retrancher le poids de la portion non consommée (résidu), qui se trouva de	2831
Poids des gaz consommés	20223,8 grains.
On obtint :	
1° de l'eau (dans le ballon) pesant 20139 grains 2° de l'eau emportée par les neuf succions de gaz résidu, pesant . . . . 54 grains	20293
Différence	30,8.

L'eau obtenue fut examinée en présence de Lavoisier, Le Roi, Monge, Berthollet, Bayen et Pelletier ; elle était légèrement acide.

Une première expérience donna pour la composition de l'eau :

Oxygène	84,8
Hydrogène	15,2
	100,0

Dans une seconde, on obtint :

Oxygène	84,9594
Hydrogène	15,0406
	100,0000

En 1790, Fourcroy, Vauquelin et Séguin, dans le but de déterminer le plus exactement possible la composition de l'eau, répétèrent de nouveau cette expérience, en employant des appareils semblables à ceux qui ont été décrits ci-dessus. Ils trouvèrent que l'eau est formée, en volumes, de :

Oxygène	1
Hydrogène	2,069

et en poids :

Oxygène	85,662
Hydrogène	14,338
	100.000

L'hydrogène employé par ces savants fut préparé en attaquant du zinc en poudre par de l'acide sulfurique étendu de 7 parties d'eau ; l'oxygène fut obtenu au moyen du *muriate suroxygéné de potasse* (chlorate de potasse) donné par Lavoisier.

L'eau, résultant de la combustion de ces gaz, n'était pas acide. « Notre eau n'était pas acide, dit Séguin, non pas parce que l'air vital que nous avons employé ne contenait pas de gaz azote, puisque à la fin de l'opération nous en avons trouvé 467 pouces dans le ballon, mais parce que la combustion ayant été fort lente, nous n'avons pas obtenu la température qui est nécessaire à la combustion du gaz azote et de l'air vital. Je prouverai, en effet, dans un mémoire particulier, qu'on peut à volonté, en employant le même air vital, obtenir ou ne pas obtenir d'acide nitreux (acide nitrique), pendant la combustion du gaz hydrogène. Ainsi, lorsque les fluides permanents qu'on emploie dans cette expérience, ne contiennent pas de gaz azote, on n'obtient jamais d'acide nitreux, quelque vive que soit même la combustion, parce qu'il manque un des principes nécessaires à la formation de cet acide ; mais lorsque les fluides permanents dont on se sert contiennent du gaz azote, on obtient du gaz nitreux, si la quantité du gaz hydrogène n'est pas assez considérable pour absorber tout l'air vital, et si la combustion est assez vive pour produire la température nécessaire à la combinaison du gaz azote et de l'air vital : dans le cas contraire, on n'en obtient pas un atome. »

Après avoir rapporté les expériences de Lavoisier et celles qui en furent la suite, il nous reste à examiner à qui on doit attribuer l'honneur de la découverte de la composition de l'eau. Et, afin de n'être pas accusé de partialité, nous céderons la parole à un savant étranger, à Berzélius.

« La composition de l'eau, dit-il, a été une des découvertes les plus fécondes en résultats. Jusqu'en 1783, l'eau fut considérée comme un des éléments de la nature. Priestley avait observé dans le commencement des années 1780 à 1790, que lorsque le gaz hydrogène brûle dans un vase de verre aux dépens de l'air ou du gaz hydrogène, il se dépose sur les parois intérieures du vase une légère rosée d'eau ; mais il n'en tira aucune conclusion par rapport à l'origine de l'eau. Watt, auquel il fit part de cette expérience, l'expliqua en admettant que l'oxygène était pourvu de phlogistique par l'air combustible. et de cette manière transformé en eau. A la même époque, Cavendish était occupé d'une série d'excellents essais sur la production de l'eau, au moyen des gaz oxygène et hydrogène ; il fut conduit à la même conclusion, qu'il formula d'une manière positive en disant que le gaz oxygène était de l'eau privée de phlogistique, et le gaz hydrogène de l'eau sursaturée de la même substance hypothétique, et que, par la combinaison réciproque de ces gaz, l'eau reparaissait dans son état primitif. D'après cette explication, l'eau était toujours un corps simple, renfermant les parties pondérables du gaz oxygène et du gaz hydrogène. De son côté, Lavoisier se livra également à des recherches sur la nature de l'eau. Les expériences de Cavendish lui étaient en partie connues ; mais il en tira, ainsi que de celles qu'il exécuta lui-même, une conclusion bien différente, savoir, que l'eau était un corps composé ; qu'elle était formée de deux corps élémentaires, l'hydrogène et l'oxygène qui constituaient les parties pondérables du gaz hydrogène et du gaz oxygène, et que l'eau provenant de leur union pesait autant que les deux gaz combinés.

« Cette découverte se partage donc en deux. L'une constate qu'il y a formation d'eau toutes les fois que le gaz hydrogène brûle dans le gaz oxygène ; et l'autre, que ces gaz ne sont pas de l'eau ; que l'un est privé, et l'autre sursaturé de phlogistique ; que chacun de son côté constitue un corps simple, et que tous deux donnent lieu, par leur union, à l'eau, qui, d'après cela, est un oxyde d'hydrogène. La découverte de la production de l'eau pendant la combustion du gaz hydrogène appartient donc en commun à Priestley et à Cavendish, tandis que la découverte d'après laquelle l'eau est un corps composé, un oxyde d'hydrogène, est due à Lavoisier. Il est assez singulier qu'on ait généralement attribué à Cavendish tout l'honneur de cette découverte, par la raison que plusieurs de ses expériences avaient été connues de Lavoisier. Mais il existe entre la part que chacun de ces physiciens a eue à cette découverte, la même différence qu'entre la découverte des circonstances dans lesquelles un corps prend naissance, et la détermination de la composition chimique de ce corps. On croyait qu'il suffisait de traduire le langage de la théorie phlogistique en celui adopté par Lavoisier pour la théorie antiphlogistique, pour assurer à Cavendish tout l'honneur de la découverte. C'est ainsi que les choses nous apparaissent aujourd'hui ; mais elles étaient tout autres à l'époque où ces recherches furent entreprises. C'est le langage antiphlogistique qui est basé sur cette découverte, ainsi que sur d'autres analogues, que l'on doit à Lavoisier. En effet. la découverte de la décomposition de l'eau fut communiquée par Lavoisier, en novembre 1783, à l'Académie des sciences de France, tandis que Cavendish ne fit

qu'en janvier 1784, à la Société royale de Londres, la lecture de son rapport, à une époque où il n'était pas sans connaître les résultats obtenus par Lavoisier : mais il se passa encore beaucoup de temps avant qu'il pût se convaincre de la justesse de la doctrine qui établit la composition de l'eau. »

Décomposition de l'eau par l'électricité. — En 1797, G. Pearson s'occupa de la décomposition de l'eau par l'étincelle électrique. Dès 1789, Paetz, Van Troostwick et Deiman avaient déjà fait des expériences sur ce sujet, mais ils les avaient décrites avec une telle inexactitude qu'il fut impossible de les répéter ; c'est dans le but de vérifier la décomposition de l'eau en ses deux éléments au moyen de l'étincelle électrique, résultat annoncé par les trois chimistes hollandais, que Pearson entreprit de nouvelles recherches.

Il trouva que 1600 décharges successives d'une machine électrique ayant un plateau de 34 pouces produisirent, au bout de 3 heures, avec de l'eau de rivière, qui n'avait pas été privée d'air par l'ébullition, une colonne de gaz d'un pouce de haut et de 1/9 de pouce de diamètre. En faisant passer une étincelle à travers cette colonne gazeuse, son volume fut réduit à 2/3 de son volume ; dans une seconde expérience, il diminua de moitié.

La même eau privée d'air par l'ébullition et l'eau distillée fournirent au bout de quatre heures, la même quantité de gaz, qui put être réduit au $\frac{15}{16}$ de son volume.

Pearson remarqua, en outre, qu'après avoir fait passer 12000 décharges à travers de l'eau, il obtint 1/4 de pouce cubique de gaz. Cette quantité n'était pas plus considérable que lorsqu'il n'avait fait passer seulement que 8000 décharges, et cependant les bulles s'étaient dégagées en aussi grande abondance pendant les dernières 4000 décharges que pendant les premières. En examinant l'expérience de plus près, il vit une décharge électrique accompagnée d'une légère explosion ; le gaz avait diminué ensuite de 1/5 de son volume. L'étincelle électrique, en passant à travers le mélange d'oxygène et d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, déterminait la combinaison d'une certaine quantité de ces deux gaz ; il se formait de l'eau, et, par conséquent, le volume du mélange gazeux diminuait. Pearson fit diverses expériences sur le mélange gazeux provenant de la décomposition de l'eau pour s'assurer qu'il était bien formé par de l'oxygène et de l'hydrogène.

Nicholson et Carlisle, peu de temps après l'invention de la pile de Volta, décomposèrent l'eau en y plongeant deux fils métalliques, dont l'un communiquait avec le pôle positif, et l'autre avec le pôle négatif.

Les deux fils employés étaient en laiton ; celui qui communiquait avec le pôle positif ne donnait point de gaz, mais éprouvait une oxydation, tandis que celui qui communiquait avec le pôle négatif dégageait de l'hydrogène. La production des gaz était d'autant plus abondante que les deux fils étaient plus rapprochés. Ils remarquèrent, en outre, que l'eau n'était pas seulement décomposée entre les deux pôles de la pile, mais que cette décomposition avait également lieu entre les métaux de deux couples consécutifs séparés par le conducteur humide. En remplaçant les fils de laiton par des fils de platine, ils obtinrent l'oxygène.

Mais ils observèrent qu'il se développait un acide à un pôle, et un alcali à l'autre, en sorte que la teinture de tournesol était rougie au pôle positif, et bleuie au pôle négatif.

Cruiskhanks eut l'idée de plonger les pôles de la pile dans deux vases séparés; les fils employés étaient en argent, et les deux vases étaient réunis par un autre fil d'argent. Il vit l'hydrogène se dégager au pôle négatif de la pile, tandis que le bout du fil qui plongeait dans le même vase était attaqué. L'autre bout de ce même fil qui plongeait dans l'autre vase dégageait de l'hydrogène, et le fil qui communiquait avec le pôle positif de la pile était attaqué.

Il remarqua également la production d'un acide au pôle positif, et celle d'une base au pôle négatif ; il supposa que l'acide qui prenait naissance, dans ces circonstances, était l'acide nitrique, et l'alcali, de l'ammoniaque.

Davy répéta ces expériences, en 1806, avec une pile de 110 couples ; au lieu de réunir par un fil de métal les vases pleins d'eau, dans chacun desquels il faisait plonger un fil d'or communiquant l'un avec le pôle positif, l'autre avec le pôle négatif de la pile. il établit la communication entre les deux fils d'or par un morceau de muscle frais ou par une fibre végétale. Il constata ainsi que les gaz se dégagent à l'extrémité des fils polaires : l'hydrogène au pôle négatif, l'oxygène au pôle positif. Il remarqua, comme ses prédécesseurs, la formation d'un acide au pôle positif, et celle d'un alcali au pôle négatif.

Ainsi tous les physiciens qui s'étaient occupé de la décomposition de l'eau par la pile avaient remarqué la production d'un acide à un pôle, et celle d'une base à l'autre pôle. Cruiskshank, comme nous l'avons dit, avait supposé que l'acide formé était l'acide nitrique, et la base. l'ammoniaque. Desormes croyait que cet acide était l'acide chlorhydrique. Brugnatelli soutint la production d'une substance nouvelle et particulière qu'il nomma *l'acide électrique*. Davy s'efforça, avant tout, de prouver que dans les décomposition électro-chimiques, il n'y avait jamais d'autres éléments dégagés à chacun des pôles que ceux contenus dans les corps soumis à l'action de l'électricité voltaïque. En opérant avec des vases de diverses substances, d'agate, de cire, de marbre de Carrare et de verre, il constata bien la présence d'alcalis au pôle négatif, et d'acides au pôle positif, mais il démontra que ces acides et ces alcalis provenaient des substances mêmes des vases, que l'eau parvenait à dissoudre sous l'influence de l'électricité.

« Dans le cas, dit Davy, où j'avais obtenu beaucoup de soude, le verre paraissait considérablement corrodé au point de son contact avec le fil métallique, et je fus confirmé dans l'opinion que la production de l'alcali était principalement due à cette cause, par l'observation que l'on ne pouvait obtenir aucune subtance saline en électrisant l'eau distillée dans un vase d'agate, auquel on faisait aboutir deux fils de platine qui communiquaient avec la batterie de Volta. »

Ayant observé encore des traces d'acide et d'alcali en employant des vases d'or dans des décompositions électrolytiques, Davy s'assura que ces corps provenaient d'une petite quantité de sel restée en dissolution dans l'eau, même distillée, et, étant parvenu à en dépouiller complètement cette eau, il n'eut plus de trace ni d'acide, ni d'alcali, sauf dans quelques cas où il constata la présence

d'une petite quantité d'ammoniaque au pôle négatif, et d'acide azotique au pôle positif, dont la formation était due évidemment à la combinaison d'une part, de l'hydrogène avec l'azote dissous dans l'eau, d'autre part, à la combinaison de l'oxygène avec ce même azote. En effet, en plaçant l'eau soumise à la décomposition dans le vide ou même dans une cloche sous laquelle on fit d'abord le vide, puis qu'on remplit ensuite d'hydrogène, il n'obtint plus aux deux pôles que de l'oxygène et de l'hydrogène parfaitement purs.

« Dans ses premiers essais, dit Dumas, Davy rencontra constamment le même acide et la même base : c'était toujours de l'acide chlorhydrique et de la soude. La réunion de ces substances eût produit du sel marin ; c'était donc de ce sel qu'elles devaient provenir ; en effet, Davy reconnut dans le verre des vases qu'il employait la présence de quelques traces de chlorure de sodium, suffisantes pour expliquer la formation de l'acide chlorhydrique et de la soude observés. Il en conclut l'obligation de renoncer à l'emploi des vases de verre, et recourut à des vases d'agate. Mais dans ceux-ci le courant électrique trouvait encore des matériaux à décomposer ; si bien que Davy reconnut la nécessité de faire usage de vases métalliques, et parmi eux il choisit de préférence les vases d'or, comme étant les moins attaquables.

« Le vase ne pouvait plus céder aucune substance décomposable. Cependant, et malgré les soins convenables pour opérer sur de l'eau bien exempte de matières organiques, il se formait encore un acide auprès du pôle positif, encore une base près du fil négatif. Mais, en ce cas, l'acide était de l'acide azotique, la base était de l'ammoniaque. Ces deux corps renfermant les éléments de l'eau et de l'air, leur production étant constante et leur quantité extrêmement faible, il comprit que l'eau elle-même et l'air dissous dans l'eau avaient dû contribuer ensemble à leur formation. Dès lors tout était expliqué, tout était éclairci. Les phénomènes accidentels qui accompagnent la décomposition de l'eau étaient dévoilés et définis ; le fait principal, sa conversion en oxygène et hydrogène, était établi et mis hors de toute atteinte. Admirable effet du génie, dont le propre consiste presque toujours à purifier les résultats généraux des accidents que les troublent. »

Ainsi la question de la décomposition de l'eau par l'électricité fut complètement élucidée par Davy, qui, en outre, expliqua la provenance de l'acide et de l'alcali qu'on remarque toujours dans ces circonstances. « Il mit, ajoute Dumas, tous ses soins à l'éclaircir, et il le fit avec un succès si complet, en y apportant des précautions si rationnelles et si minutieuses, avec un zèle si constant, avec une sagacité si exquise, que l'exposé de son travail se lit toujours avec un intérêt inexprimable. »

Le mémoire de Davy fut couronné, en 1807, par l'Académie des sciences, au moment où la guerre la plus animée divisait la France et l'Angleterre. Il fut traduit en français par Berthollet, et inséré dans les Annales de chimie de 1807 (*De quelques effets chimiques de l'électricité*, p. 172).

Non seulement l'électricité dynamique dégage les éléments en les séparant, mais encore elle les transporte. Ainsi lorsqu'on décompose l'eau par la pile, on voit de l'hydrogène se dégager au pôle négatif, et de l'oxygène au pôle positif ;

dans l'intervalle des deux fils plongeant dans l'eau, on ne voit rien. Pour expliquer ce phénomène, on a émis un certain nombre de théories plus ou moins plausibles. Suivant Monge, puisqu'au pôle négatif on recueille de l'hydrogène, il faut qu'il se soit produit en même temps un composé plus oxygéné que l'eau, c'est-à-dire de l'eau oxygénée ; de même, puisqu'au pôle positif, on obtient de l'oxygène, il faut que l'hydrogène, qui s'en est séparé, ait donné naissance à de l'*eau hydrogénée*. A cette manière de voir, on objecta que si on interrompt le courant, on ne retrouve cependant que de l'eau. Mais le fait est facile à expliquer, riposta Monge. L'oxygène qui se trouve en excès dans l'eau oxygénée est précisément avec l'hydrogène en excès qui existe dans l'eau hydrogénée, dans le rapport voulu pour constituer de l'eau ordinaire ; ces deux composés, eau oxygénée et eau hydrogénée, ne peuvent exister en présence l'un de l'autre que sous l'influence du courant ; dès que le courant cesse de passer, ils réagissent l'un sur l'autre pour reformer de l'eau ordinaire.

Fourcroy expliqua ce fait en concevant qu'il pouvait très bien y avoir décomposition complète aux pôles, puis transport invisible de l'un des éléments dégagé d'un pôle à l'autre par le courant électrique. Berzélius et Hizinger étudièrent ce transport particulier au mode de décomposition par l'électrolyse.

Grotthus modifia l'idée exprimée par Fourcroy, et donna de ce fait l'explication suivante : Il partit du principe posé par Davy, et admis plus tard par Berzélius et par Ampère, que les atomes constituants des corps sont, les uns électro-positifs, et les autres électro-négatifs, et que c'est en vertu de l'attraction mutuelle des éléments électro-positifs et des éléments électro-négatifs que la combinaison chimique s'opère. Il suppose que, dès qu'un filet d'eau est placé dans le circuit, il se trouve polarisé ; l'hydrogène, étant un corps éminemment positif, les molécules d'hydrogène de chaque particule d'eau se tournent du côté du pôle négatif de la pile, et les molécules d'oxygène, gaz éminemment négatif du côté du pôle positif (fig. 35).

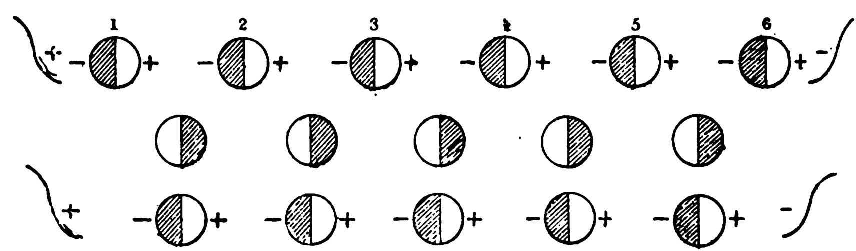


Fig. 35. — Décomposition de l'eau par l'électricité (Explication de Grotthus)

Lorsque le courant passe, il y a décharge des molécules consécutives entre elles, et des deux molécules extrêmes avec les pôles de la pile.

Il en résulte que l'oxygène négatif de la molécule d'eau n° 1, qui est en contact avec le pôle positif de la pile, se dégage contre ce pôle avec l'électricité duquel son électricité négative se combine, et que l'hydrogène positif de la molécule n° 6, en contact avec le pôle négatif, se dégage de même contre ce pôle ; maintenant, l'hydrogène de la molécule d'eau n° 1 se combine avec l'oxygène de la molécule n° 2, l'hydrogène du n° 2 avec l'oxygène du n° 3, et ainsi de

suite jusqu'à la dernière particule. Ces nouvelles particules d'eau sont représentées (fig. 35, 2ème ligne). Le courant continuant à passer, ces nouvelles particules d'eau sont de nouveau polarisées, et par conséquent font toutes un demi-révolution pour que les oxygènes soient tournés du côté du pôle positif, et les hydrogènes du côté du pôle négatif, comme le représente la fig. 35 (3ème ligne). La décomposition s'opère ensuite, comme précédemment, ainsi que l'échange des parties constituantes entre chacune de ces particules, avec dégagement de gaz aux particules extrêmes, et ainsi de suite, tant que le courant est transmis.

Eudiométrie. — En 1805, Humbold et Gay-Lussac déterminèrent la proportion d'oxygène et celle de l'hydrogène qui entrent dans la composition de l'eau au moyen de l'eudiomètre de Volta. Ils firent un grand nombre d'expériences en mettant alternativement en excès l'hydrogène et l'oxygène, et constatèrent que ces deux gaz s'unissent toujours dans les mêmes proportions ; ils en conclurent qu'on ne doit admettre ni l'existence d'une eau oxygénée, ni celle d'une eau hydrogénée. Ils trouvèrent que 100 parties en volume d'oxygène exigent à très peu près 200 volumes d'hydrogène pour former de l'eau.

Berzélius et Dulong, en 1820, déterminèrent la composition de l'eau en réduisant l'oxyde de cuivre par l'hydrogène. « Voici, disent-ils, les précautions que nous avons prises pour rendre l'expérience parfaitement concluante.

« Nous avons d'abord cherché à nous procurer du gaz hydrogène très pur. Le zinc distillé n'est pas préférable, pour cet objet, au zinc du commerce ; il contient les mêmes impuretés, savoir : du plomb, de l'étain, du cuivre, du fer, du cadmium, du soufre ; mais en faisant passer le gaz hydrogène par un tube contenant des fragments de potasse caustique légèrement humectés, il perd complètement son odeur et sort parfaitement pur. L'expérience était disposée de la manière suivante :

« Un courant de gaz hydrogène, développé par l'action de l'acide sulfurique étendu d'eau sur le zinc, se purifiait en passant sur des fragments de potasse caustique légèrement mouillés, et se desséchait ensuite en traversant du muriate de chaux (chlorure de calcium). Puis il se trouvait en contact avec de l'oxyde de cuivre desséché et renfermé dans un tube qui était lié à l'appareil par deux petits tuyaux de gomme élastique ; ce qui permettait d'en avoir le poids très exactement avant et après l'expérience. Lorsque le gaz avait passé en quantité suffisante pour chasser l'air atmosphérique, on chauffait l'oxyde de cuivre avec une lampe à esprit de vin. Dans les premières expériences, la plus grande partie de l'eau formée était reçue à l'état liquide dans un petit récipient adapté à l'extrémité du tube précédent, afin de pouvoir en constater la pureté. Dans les autres, le liquide et le gaz excédant passaient à travers une longue colonne de muriate de chaux fondu. On voit facilement de quelle précision ce genre d'expérience est susceptible. Aussi les résultats obtenus à diverses reprises s'éloignent-ils très peu l'un de l'autre ; et comme nous n'avons pu découvrir aucune impureté dans l'eau ainsi formée, on peut considérer les nombres ci-dessous comme l'expression aussi exacte qu'il est possible de la composition de ce fluide.

Numéros des expériences.	Perte de poids de l'oxyde de cuivre ou oxygène de l'eau.	Augmentation du poids du muriate de chaux, ou poids de l'eau.	Poids de l'hydrogène combiné avec 100 d'oxygène.	Propositions des éléments de l'eau dans un poids = 100. O.	H.
1	8 gr, 051	9 gr, 052	12 gr, 434	88 gr, 942	11 gr, 058
2	10 , 832	12 , 197	12 , 601	88 , 809	11 , 191
3	8 , 246	9 , 270	12 , 418	88 , 954	11 , 046
		Moyenne.......	12 , 488	88 , 9	11 , 1

« La moyenne de ces résultats donne 12,488 d'hydrogène pour 100 d'oxygène, au lieu de 13,27, nombre adopté. »

En 1843, Dumas fit la synthèse de l'eau en poids avec une précision remarquable, en décomposant, comme Dulong et Berzélius, l'oxyde de cuivre par l'hydrogène.

« La première correction à faire au résultat brut de l'expérience, dit Dumas dans son mémoire, consistait à ramener au vide le poids de l'eau formée pour en avoir le poids absolu.

« Pour la même raison, il faut ramener aussi au vide le poids de l'oxygène employé.

« D'un autre côté, la dessiccation de l'hydrogène exige des précautions bien autrement minutieuses que celles que M. Berzélius a mises en usage. Il a supposé, en effet, qu'un courant de gaz arrive à la sécheresse absolue en parcourant rapidement un tube rempli de chlorure de calcium. L'expérience et le raisonnement prouvent qu'il n'en est rien. Or, le gaz qui disparaît en se transformant en eau présentait à la vapeur un espace qui, en s'anéantissant, détermine la condensation. Ainsi, toute l'eau hygrométrique du gaz consommé s'ajoute à l'eau provenant de l'expérience quand le gaz hydrogène brûlé n'est pas sec.

« Enfin, en supposant les poids réduits au vide et les gaz parfaitement secs, les expériences de M. Berzélius laisseraient encore beaucoup de doutes sur la véritable composition de l'eau, par cela seul qu'elles ont été faites sur 10 à 12gr. seulement.

« Ces expériences sont donc trop peu nombreuses ; elles ont été faites sur une trop faible échelle ; on n'y a pas introduit des corrections indispensables qui dénatureraient complètement les chiffres qu'on en a déduits; tous ces motifs devaient me déterminer à les reprendre.

« Mon premier soin a consisté à me procurer de l'hydrogène parfaitement pur. A cet égard, je crois n'avoir rien laissé à désirer par l'emploi de moyens très simples, qui me sont propres, que j'ai vus généralement approuvés et adoptés par les chimistes ou les physiciens qui, depuis longtemps, ont pu prendre connaissance de mes expériences.

« Les impuretés de l'hydrogène obtenu par le zinc, l'eau et l'acide sulfurique, peuvent consister en oxydes d'azote, acide sulfureux, hydrogène arséniqué, hydrogène sulfuré.

« Les oxydes d'azote proviennent de l'acide sulfurique impur ; il faut toujours s'assurer de sa pureté avant de l'employer.

« L'acide sulfureux se trouve quelquefois dans l'acide sulfurique qu'on a

essayé de purifier de combinaisons nitreuses par un courant d'acide sulfureux. Entraîné par l'hydrogène, il passerait avec lui et causerait de graves erreurs.

« L'hydrogène arséniqué et l'hydrogène sulfuré se montrent presque constamment dans ces expériences, le dernier surtout.

« Il faut donc faire usage d'acide sulfurique pur, et diriger le gaz au travers de quelques réactifs propres à lui enlever les traces d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène arséniqué qu'il renferme. Une dissolution de nitrate de plomb arrête l'hydrogène sulfuré; une dissolution de sulfate d'argent arrête l'hydrogène arséniqué à son tour. Je place ces dissolutions dans des tubes en U remplis de verre en morceaux, ce qui donne aux liquides un développement de surface convenable à l'action qu'ils sont destinés à exercer.

« Ordinairement, à la fin de l'expérience, dans les tubes qui ont près de un mètre de longueur, la partie colorée par la formation du sulfure de plomb ou la réduction des sels d'argent forme une zone qui ne dépasse guère trois ou quatre centimètres.

« Le gaz passe ensuite dans des tubes semblables pleins de pierre ponce humectée par une dissolution de potasse concentrée; de là, dans un tube qui renferme de la potasse ordinaire en morceaux; puis, dans un autre qui contient de la potasse caustique qui a été chauffée au rouge.

« L'hydrogène qui a subi ces purifications est parfaitement inodore. Il m'est souvent arrivé d'en perdre une centaine de litres dans mon laboratoire, sans apercevoir la moindre odeur.

« Mais ce gaz n'est pas encore sec, et j'ai employé pour le dessécher tantôt l'acide sulfurique concentré, tantôt l'acide phosphorique anhydre.

« L'acide sulfurique convient très bien quand on opère en hiver, ou bien qu'on a soin de maintenir les tubes desséchants à zéro, en les entourant de glace. Mais j'ai souvent employé l'acide phosphorique anhydre comme dessiccant. Dans ce cas, je le divise au moyen de gros fragments de pierre ponce.

« L'hydrogène pur et sec est perdu pendant quelques heures, afin de balayer tout l'air des appareils.

« L'oxyde de cuivre est placé dans un ballon en verre très dur, où il peut éprouver la chaleur rouge pendant une journée entière, sans que le ballon s'altère dans sa forme ni même dans l'éclat de sa surface. J'ai employé pour le chauffer des lampes à alcool à double courant d'air, d'une construction nouvelle, où je maintiens l'alcool à une température basse au moyen d'une enveloppe d'eau.

« Les ballons que je devais employer à ces expériences m'ont été fournis par M. le baron de Klinglin, qui, dans sa belle verrerie de Plaine-de-Valsch et de Valeristhal, obtient tous les objets en verre dur dont les chimistes peuvent avoir besoin. Ce sont des globes ou boules à deux cols; l'un court, par où arrive l'hydrogène, l'autre beaucoup plus long, par où se dégagent l'excès de gaz et l'eau formée. Les difficultés singulières qui se présentaient pour la fabrication de ces pièces nous ont causé mille contrariétés, mais on a fini par les surmonter.

« Nous avons eu en définitive des ballons assez bien recuits pour résister à

tous les changements de température, assez durs pour supporter une chaleur rouge prolongée sans perdre leur brillant, et munis d'une pointe longue d'un mètre où s'opéraient le refroidissement et la condensation de la vapeur d'eau formée.

« L'oxyde de cuivre étant introduit dans le ballon, on ajoute sur le petit col un robinet, et l'on ferme le côté opposé au moyen d'un dé en caoutchouc. Après s'être assuré que le système garde le vide, on dirige dans la boule un courant d'air desséché par l'acide sulfurique, et l'on chauffe la boule au rouge. Lorsqu'on a fait passer ainsi quinze ou vingt litres d'air, on retire la lampe et on laisse refroidir l'appareil pendant qu'il y circule encore quinze ou vingt litres d'air bien sec.

« Toute humidité accidentelle étant ainsi écartée, le ballon étant parfaitement refroidi, on y fait le vide et on le pèse. Le vide vérifié, on le pèse de nouveau.

« On met alors le ballon en communication avec l'appareil d'où l'hydrogène se dégage.

« On ajuste les appareils destinés à recueillir l'eau liquide, et les tubes dessiccants qui doivent retenir l'eau hygrométrique de l'excès de gaz. Ces tubes sont toujours disposés exactement de même que ceux qui précèdent l'oxyde de cuivre.

« Ils ont été pesés d'avance, de sorte qu'en les pesant de nouveau après l'opération, on connaît le poids de l'eau formée.

« L'oxyde de cuivre étant chauffé au rouge sombre, la réduction commence, et l'eau ruisselle bientôt en abondance; mais au bout de quelques heures la formation d'eau se ralentit, et ce n'est qu'après dix ou douze heures que l'opération est terminée. Il n'est pas facile, par conséquent, de consacrer moins de seize ou dix-huit heures à l'exécution de chaque expérience, abstraction faite des dispositions préliminaires, qui m'ont constamment coûté deux ou trois jours de soins.

« Si j'ajoute que j'ai obtenu dans mes diverses expériences plus d'un kilogramme d'eau, que je mets sous les yeux de l'Académie; que c'est le produit de dix-neuf opérations; enfin qu'en comptant celles qui ont échoué par accident, je n'ai pas fait moins de quarante ou cinquante expériences semblables, on pourra se faire une juste idée du temps et de la fatigue que cette détermination m'a coûtés. »

Chaque expérience comprend les opérations suivantes :

1° Dégagement d'hydrogène dans l'appareil pour en balayer l'air;

2° Pesée du ballon plein d'oxyde de cuivre et vide d'air;

3° Pesée des appareils destinés à recueillir l'eau;

4° Ajustement de l'appareil;

5° Réduction de l'oxyde de cuivre;

6° Refroidissement du ballon, le courant d'hydrogène étant maintenu;

7° Pesée du ballon froid et vide d'hydrogène;

8° Balayage de l'hydrogène des appareils qui renferment l'eau, au moyen d'un courant d'air sec, pour en expulser l'hydrogène;

Pesée des appareils qui renferment l'eau.
appareil employé par Dumas est représenté par la fig. 36.

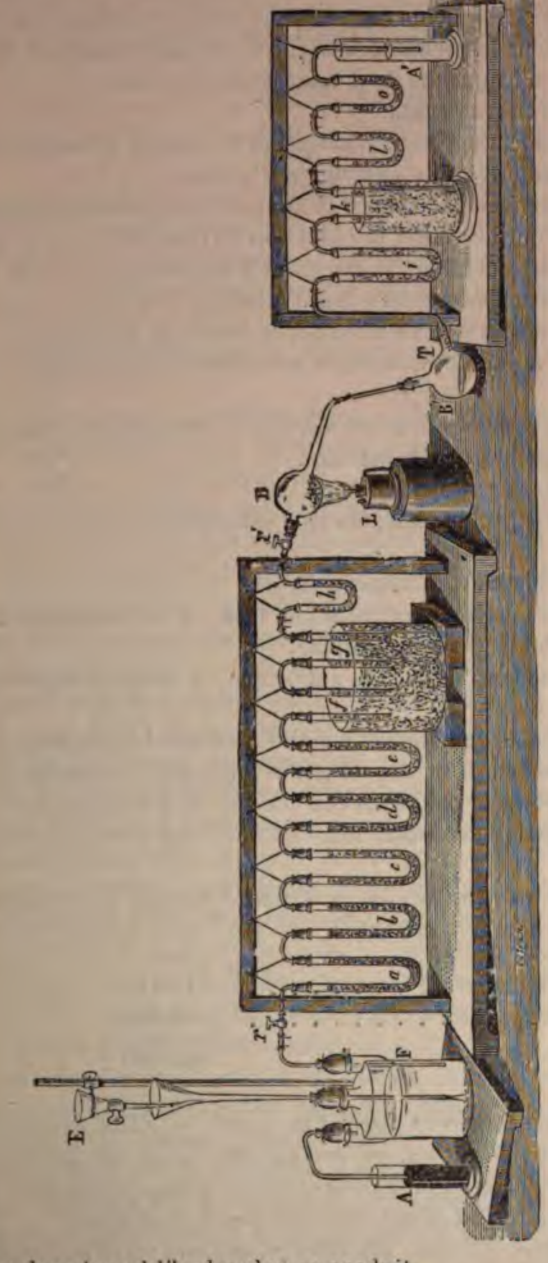


Fig. 36. — Synthèse de l'eau par Dumas.

, flacon dans lequel l'hydrogène se produit.
, entonnoir à robinet contenant l'acide sulfurique.

A, éprouvette contenant du mercure et servant de soupape de sûreté pour l'issue du gaz, lorsque la pression est trop grande dans l'appareil.

a, tube contenant des fragments de verre humectés d'azotate de plomb.

b, tube contenant des fragments de verre humectés de sulfate d'agent.

c, tube contenant dans la première branche de la ponce humectée de potasse, et dans la seconde, des fragments de potasse solide ordinaire.

d, *e*, potasse rougie en fragments.

f, *g*, ponce en fragments grossiers, saupoudrés d'acide phosphorique anhydre. Ces tubes sont entourés d'un mélange réfrigérant.

h, tube témoin contenant de la ponce et de l'acide phosphorique anhydre.

B, ballon en verre dur destiné à la réduction de l'oxyde de cuivre ; ce ballon est terminé par un long col effilé ; il est garni d'un robinet *r'* à l'une de ses extrémités ; la pointe recourbée pénètre dans l'intérieur d'un tube ; la jonction entre l'appareil B et ce tube a lieu au moyen d'un tuyau de caoutchouc.

L, lampe à alcool à double courant, et contenant de l'eau dans l'espace annulaire.

B', ballon destiné à recevoir l'eau qui s'écoule à l'état liquide ; son col T contient des fragments de chlorure de calcium.

i, tube contenant de la potasse rougie.

K, tube contenant de l'acide phosphorique anhydre ; ce tube est entouré d'un mélange réfrigérant.

l, tube témoin à acide phosphorique anhydre.

O, tube à acide phosphorique anhydre non taré, et servant seulement à préserver le témoin du contact de l'air humide.

A', éprouvette contenant de l'acide sulfurique, à travers lequel se dégage l'hydrogène en excès.

La diminution de poids du ballon B indique la quantité d'oxygène ; l'augmentation de poids du ballon B' et des tubes *i* et *k* indique la quantité d'eau produite. La différence entre le poids de l'eau et celui de l'oxygène donne le poids de l'hydrogène. Le poids des tubes témoins doit être le même avant et après l'expérience.

La moyenne de dix-neuf opérations a fourni à Dumas, pour la composition en poids de l'eau, les nombres suivants :

Hydrogène.	11.112
Oxygène	88.888
	100.000

Sels et gaz en dissolution dans les eaux. — *Eaux minérales.* — Les eaux minérales étaient déjà connues des anciens. Pline les divise d'abord en eaux minérales froides et eaux minérales chaudes, puis, quant à leur action, en *sulfureuses*, en *alumineuses*, en *salines*, en *bitumineuses* et en *acides*.

« Toutes les fontaines chaudes, dit Vitruve, ont une vertu médicinale. Après avoir été chauffées dans le sein de la terre, et pour ainsi dire cuites dans les minéraux à travers lesquels elles passent, les eaux acquièrent une nouvelle force

un tout autre usage que l'eau commune... Il est à croire que la nature diffé-
nte du terrain est la cause des différents goûts dans les eaux aussi bien que
ns les fruits ; car si les racines des arbres et des vignes, et les semences des
intes, ne prenaient pas chacune pour la production de leur fruit un suc qui
nt de la nature du terrain, les mêmes fruits auraient en tout lieu le même
ût. »

D'après Vitruve, certaines eaux, comme celles de Lynceste, de Théano, etc.,
t la propriété, lorsque les malades en boivent, de dissoudre les calculs de la
ssie.

« Pour expliquer cette action, ajoute Vitruve, on n'a qu'à songer aux faits sui-
nts : lorsqu'on plonge un œuf dans du vinaigre, sa coquille se ramollit et se
ssout. Il en est de même du plomb, qui se dissout également dans le vinai-
e. Le cuivre, les perles et les pierres de chaux se dissolvent de la même ma-
ère. Ainsi de toutes ces choses qui se passent sous nos yeux, nous concluons
e les acides peuvent attaquer et dissoudre les calculs, et guérir les hommes
i en sont affectés. »

Vitruve observe que l'on peut constater la pureté des eaux par l'évaporation;
elles ne laissent aucun dépôt après cette opération et si elles cuisent bien les
gumes, c'est qu'elles sont pures.

Senèque parle de fontaines incrustantes, dans lesquelles on faisait pétrifier
s branches d'arbres que l'on vendait ensuite comme objet de curiosité.

Les anciens connaissaient donc les eaux minérales et les employaient déjà à
rtains usages médicaux ; bien entendu, ils n'avaient aucune notion des subs-
nces qui s'y trouvaient en dissolution, lesquelles, du reste, furent ignorées
ndant fort longtemps.

On ne trouve rien dans les auteurs avant le XVIIe siècle ayant rapport à l'a-
lyse des eaux. André Baccius, qui, le premier, publia un traité sur les eaux
1596, ne dit pas un mot des corps qui peuvent s'y trouver en dissolution ;
bernæ Montanus (Jacques-Théodore), qui, vers la même époque, donna une
umération des eaux de l'Allemagne, n'en parle pas davantage.

En 1606, Libavius publia un ouvrage sur les eaux minérales, intitulé *De Ju-
cio aquarum mineralium*, dans lequel il recommande, comme un bon procédé
analyse, d'évaporer les eaux, de peser le résidu salin, et de comparer son
ids avec celui de la liqueur employée. Il indique en même temps un moyen
ès simple pour reconnaître si une eau est *minérale*, c'est-à-dire si elle tient des
ls en dissolution. Ce moyen consiste à tremper dans l'eau un drap blanc d'un
ids connu, et à le faire sécher ensuite au soleil. Après sa dessiccation com-
ète, on pèse de nouveau le drap : s'il a augmenté de poids et s'il présente des
ches, on en conclut que l'eau est chargée de sels en dissolution.

En 1663, Boyle a indiqué quelques réactifs (couleurs bleues végétales) pour
connaître l'acidité ou l'alcalinité de certaines eaux. On savait déjà avant lui
e l'acide vitriolique et le jus de citron rougissaient le sirop de violettes, mais
attribuait ce phénomène à la nature particulière de ces deux substances.
yle montra que tous les acides produisaient la même coloration, lorsqu'on
mettait en contact avec ce sirop. Il observa également, le premier, que ce

sirop verdissait par le contact des alcalis. Il savait que quelques eaux (sulfureuses) noircissaient l'argent. Il a recommandé l'emploi du microscope pour découvrir dans les eaux minérales les matières organiques en suspension ou la présence des animalcules. La détermination de la densité de ces eaux fixa particulièrement son attention. Critiquant les résultats que les pharmaciens obtenaient, dans leurs laboratoires, à l'aide d'instruments grossiers, il proposa une méthode nouvelle pour déterminer la densité des eaux minérales. Cette méthode consistait à prendre pour terme de comparaison l'eau distillée pesée dans un matras à col cylindrique très long et très étroit (de l'épaisseur d'un tuyau de plume d'oie), à y introduire jusqu'au point de repère, marqué sur le col du matras, l'eau dont il voulait déterminer la densité, puis à peser ensuite l'instrument. Il détermina ainsi le poids de quelques eaux minérales comparativement au même poids d'eau distillée; voici quelques-uns de ses résultats :

	Onces	drachmes	grains.
Eau distillée	3	4	41
— commune	3	4	43
— d'Acton	3	4	48 1/2
— d'Epsom	3	4	51
— de Dulwich	3	4	54
— de Stretham	3	4	55
— de Barnet	3	4	52
— de North-Hall	3	4	50

Il proposa aussi l'emploi d'une dissolution d'argent dans l'acide azotique pour doser le sel commun dans les eaux de la mer.

En 1665, c'est-à-dire dès le commencement de l'Académie des Sciences, Duclos entreprit l'examen de toutes les eaux de France. Outre les réactifs indiqués par Boyle, il employa la noix de galle, le suc de fleur de la petite iris, le sulfate de fer et la teinture de tournesol. Il commença à examiner le résidu provenant de l'évaporation des eaux, chercha à déterminer, à l'aide du microscope, la forme des sels qui le constituaient, essaya leur saveur et leur solubilité dans l'eau ; il les jetait sur un fer rouge pour essayer d'en découvrir la nature.

Vers 1680, Urbain Hierne publia des essais sur les eaux de Suède ; il s'occupa surtout des eaux acidulées.

En 1685, Boyle indiqua quelques nouveaux procédés pour reconnaître les substances en dissolution dans les eaux. Il recommanda surtout le *foie de soufre* volatil (sulfhydrate d'ammoniaque) pour reconnaître la présence du vitriol vert (sulfate de fer) et du vitriol bleu (sulfate de cuivre). Il ajouta aux réactifs déjà connus les dissolutions de nitre, de sel commun, de sel ammoniac, de sucre de saturne (acétate de plomb), d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque.

Dès les premières années du XVIII[e] siècle, l'analyse des eaux fit de nouveaux progrès. Régis et Didier employèrent la teinture de fleurs de mauve pour reconnaître la présence des acides et des alcalis. Boulduc recommanda l'emploi de l'eau de chaux ; Burlet, l'alun et le papier de tournesol. En 1707, Geoffroy substitua les capsules de verre évasées pour l'évaporation aux vaisseaux distillatoires fermés.

Boulduc, en 1726 et 1729, conseilla de séparer les matières déposées ou cristallisées à diverses époques de l'évaporation, au lieu de faire évaporer l'eau à siccité pour redissoudre ensuite le résidu, ainsi que cela se pratiquait alors. Il recommanda de précipiter les eaux par l'alcool rectifié, afin de connaître, avant toute évaporation, les sels tenus en dissolution.

Dès le milieu du XVIII[e] siècle, la plupart des réactifs étaient donc connus ; mais les conséquences qu'on tira de leurs effets ont été longtemps incertaines et plus ou moins erronées.

Pendant fort longtemps, les opinions sur les matières contenues en dissolution dans les eaux furent très inexactes. Paracelse croyait qu'elles pouvaient renfermer une terre particulière, qu'il prétendait connaître, des sels et tous les métaux. En 1699, Legivre attribuait les propriétés acides des eaux à la présence de l'alun, que Duclos y nia. Ce dernier soupçonna la présence du sulfate de chaux en dissolution dans les eaux, mais ce fut Allen qui l'y montra en 1711. Hierne, en 1682, découvrit la soude dans les eaux d'Egra. Hoffman la trouva ensuite dans plusieurs eaux médicinales. En 1729, Boulduc confirma cette découverte.

Lister, en 1682, trouva la chaux en dissolution dans les eaux ; Le Roi, en 1752, le muriate de chaux (chlorure de calcium) ; Home, en 1756, l'azotate de chaux ; Margraff, en 1759, le muriate de magnésie (chlorure de magnésium). Black, en 1755, fit connaître la vraie nature du sulfate de magnésie, sur lequel Grew avait écrit un petit ouvrage en 1696, et qui était alors connu sous le nom de *sel cathartique amer*, sel que Hoffman avait distingué déjà du sulfate de chaux.

On a discuté longtemps pour savoir si les eaux renfermaient du sulfate de fer. Paracelse regardait ce fait comme prouvé, parce que certaines eaux noircissaient par l'infusion de noix de galle. Comme quelques chimistes n'avaient pu en retirer ce sel par l'évaporation, ils en nièrent l'existence ; mais pour se tirer d'embarras, ils soutinrent que ces eaux ne renfermaient ni fer ni vitriol, mais une espèce de mine de fer subtile, ou, comme ils l'appelaient, l'âme de ce métal.

Hoffman publia, en 1708, un petit traité intitulé *De Methodo examinandi aquas salubres*, dans lequel il s'occupe surtout des eaux minérales gazeuses (1). Il savait que les bulles qui se dégagent de ces eaux sont produites par un fluide élastique qui se dégage, et que c'est celui-ci qui fait éclater les bouteilles dans lesquelles on renferme des eaux gazeuses, comme celles de Wildung et d'Eger. Il avait remarqué que ces bulles se dégagent en abondance, lorsqu'on met dans ces eaux un morceau de sucre ou un acide. S'appuyant sur les expériences de Duclos, il déclara que cet *esprit minéral* (acide carbonique) est de nature acide, parce qu'il rougit la teinture de tournesol. Il constata ensuite chimiquement la présence dans les eaux minérales des substances suivantes :

(1) Van Helmont avait constaté déjà que les eaux de Spa dégagent du *gaz sylvestre* (acide carbonique).

Fer. — D'après lui, on reconnaît la présence du fer à la saveur astringente des eaux qui le tiennent en dissolution, et à la matière ocreuse qu'elles déposent soit spontanément, soit par l'action de la chaleur. Cette matière, après avoir été calcinée avec du charbon, devient attirable à l'aimant, ce qui prouve qu'elle est de la nature du fer. Mais le réactif qu'il préconise surtout est la poudre de noix de galle ; si les eaux minérales ne contiennent que des traces de fer, le réactif n'y produit qu'une coloration purpurine ; si le fer est abondant, on obtient une coloration noire. Puisque le fer n'est pas soluble dans l'eau, qu'est-ce qui le rend ainsi soluble ? C'est l'*esprit minéral*, car à mesure que celui-ci s'échappe dans l'air, l'ocre se précipite au fond du vase. Il constate aussi que le fer se trouve quelquefois en dissolution dans l'eau à l'état de véritable vitriol.

Cuivre. — Ce métal se trouve beaucoup plus rarement dans les eaux. Hofman constata sa présence, à l'état de vitriol, dans certaines eaux de Hongrie, en le précipitant au moyen d'une lame de fer.

Sel commun. — Il reconnut la présence du sel marin dans l'eau par la forme des cristaux cubiques qu'on obtient par évaporation, et par la décrépitation qu'ils produisent lorsqu'on les jette sur des charbons ardents. Une solution d'argent dans l'acide azotique versée dans une eau contenant du sel commun en dissolution donne un précipité blanc.

Alcali fixe (carbonate de potasse). — On l'obtient par évaporation. Il verdit le sirop de violette. Traité par le sel ammoniac, il dégage de l'alcali volatil (ammoniaque). Avec l'esprit de vitriol (acide sulfurique), il donne des cristaux de tartre vitriolé. Fondu avec le soufre, il donne du *foie de soufre*.

Chaux. Magnésie. — « Un assez grand nombre de sources, dit-il, contiennent un certain sel neutre qui n'a pas encore reçu de nom et qui est à peu près inconnu. Les auteurs l'appellent communément *nitre*. Cependant ce sel n'a absolument rien de commun avec le nitre ; d'abord il n'est point inflammable, sa forme cristalline est toute différente, et il ne donne point d'eau-forte comme le nitre. C'est un sel neutre semblable à l'*arcanum duplicatum* (sulfate de potasse), d'une saveur amère et produisant sur la langue une sensation de froid. Il ne fait effervescence ni avec les acides ni avec les alcalis, et n'est pas très fusible au feu. Ce sel paraît provenir de la combinaison de l'acide sulfurique (*acidum sulphureum*) et d'une terre calcaire de nature alcaline. » Dans un autre écrit il ajoute que cette terre alcaline (obtenue en traitant une solution de sel amer par de l'alcali fixe) diffère essentiellement de la chaux, en ce que celle-ci, traitée par l'esprit de vitriol, donne un sel très peu soluble, qui n'est nullement amer, et qui n'a presque aucune saveur.

Le Dr Seip regardait l'esprit minéral comme un acide volatil sulfureux, qu'on pouvait en obtenir par la distillation ; de ce que les eaux gazeuses changeaient de caractère subitement à l'air, on en avait conclu jusque là que cet acide se dissipait sur-le-champ. Seip expliquait ce changement en disant que cet acide

subtil, uni au fer, abandonnait ce métal pour se combiner à l'alcali ; mais, suivant lui, cette union ne pouvait avoir lieu qu'au contact de l'air, et non dans les conduits souterrains.

En 1748, le Dr Springsfeld regarda l'air comme la cause de la dissolution des sels dans l'eau, parce que ceux-ci se déposaient à mesure que l'air se dissipait. Cette opinion fut soutenue ensuite, en 1755, par Venel, qui fabriqua, le premier, les eaux gazeuses artificielles en attaquant dans des vases fermés un carbonate alcalin par un acide.

Black démontra dans les eaux gazeuses la présence de l'*air fixe* (acide carbonique), et, en 1772, Priestley indiqua la manière de charger l'eau d'air fixe, en produisant celui-ci au moyen de la craie et de l'acide sulfurique. Les recherches sur la préparation des eaux de seltz artificielles furent continuées par Bergman, Rouelle, de Chaulnes, Gionatti, Guyton, etc.

On savait que certaines eaux contenaient du soufre en dissolution. Bayen indiqua les moyens de l'en retirer, en 1770. Monnet soupçonna dans ces eaux la présence de la vapeur du foie de soufre (acide sulfhydrique) ; Bergman y découvrit, en 1774, la présence de ce gaz, auquel il donna le nom de *gaz hépatique* ; Rouelle confirma peu après cette découverte. En 1787, Fourcroy donna l'analyse de l'eau d'Enghien, et montra qu'elle renfermait un composé de soufre et d'hydrogène. En 1795, Giobert, en analysant l'eau de Vaudier, confirma l'assertion de Fourcroy.

Bergman a publié une intéressante dissertation sur l'analyse des eaux. « Les eaux, dit-il, tiennent quelquefois mécaniquement des parties très subtiles de silex, de chaux, de magnésie et d'argile. L'argile diminue leur limpidité et produit une couleur qui approche de l'opale ; les autres n'y occasionnent pas des changements aussi sensibles, parce que la petitesse des molécules, et l'eau qui les environne, les rendent comme transparentes. Lorsqu'elles sont suffisamment atténuées, elles acquièrent assez de surface, respectivement à leur poids, pour que le frottement qu'elles auraient à vaincre en se précipitant, surpasse, ou du moins fasse équilibre à la force de gravité spécifique qui les entraîne ; et quand elles y ont été une fois arrêtées, elles y demeurent suspendues tant que ces conditions subsistent.

« Je vais rapporter présentement les substances qui sont tenues en dissolution, et qui sont unies d'une manière plus intime, soit entre elles, soit avec l'eau.

« L'*air pur* (1) existe dans la plupart des eaux ; on l'en sépare par l'ébullition, et à l'aide de la machine pneumatique.

« L'*acide aérien* (acide carbonique) se trouve aussi dans toutes les eaux, mais en quantités diverses, depuis une centième partie de leur volume jusqu'à un volume égal. Il s'élève avec l'air pur sous le récipient de la machine pneumatique. Il donne à l'eau une saveur fraîche, agréable et piquante.

« L'*air inflammable* (hydrogènes carbonés) s'élève quelquefois des eaux.

(1) C'est Boyle qui indiqua le premier l'existence de l'air en dissolution dans l'eau. Schèele montra ensuite que cet air contient une plus grande proportion d'oxygène que l'air atmosphérique.

« Les *autres acides libres* ne s'y rencontrent qu'accidentellement.

« L'*alcali végétal* (potasse) y est rarement, et presque toujours joint à d'autres substances ; quelquefois combiné avec les acides vitriolique ou marin (acide sulfurique ou chlorhydrique), plus souvent avec l'acide nitreux (acide nitrique).

« L'*alcali minéral* (soude) y existe au contraire fréquemment, uni, ou à l'acide aérien, ou à l'acide vitriolique, ou à l'acide marin.

« L'*alcali volatil* (ammoniaque) que les eaux tiennent quelquefois, leur a été fourni probablement par la décomposition des matières végétales et animales.

« La *terre pesante* (baryte) peut s'y trouver unie à l'acide marin.

« La *chaux* s'y trouve fréquemment, combinée avec les acides, ou aérien, ou vitriolique, ou nitreux, ou marin.

« La *magnésie* n'y est pas aussi commune ; on y trouve cependant quelquefois, ou la *magnésie aérée* (carbonate de magnésie), ou le *vitriol de magnésie* (sulfate de magnésie), ou le *nitre de magnésie* (azotate de magnésie), ou le *sel marin de magnésie* (chlorure de magnésium).

« L'*alun* ne s'y rencontre que rarement.

« Le *fer* est de tous les métaux celui qu'on y découvre le plus ordinairement, quelquefois *aéré* (carbonaté), quelquefois à l'état de *vitriol* (sulfate), quelquefois à l'état de *sel marin martial* (chlorure).

« Le *cuivre* n'a encore été trouvé qu'à l'état de vitriol.

« L'*arsenic* n'y est que très rarement.

« Les eaux sont encore chargées quelquefois de la *matière extractive* des substances végétales et animales qu'elles rencontrent dans l'intérieur de la terre ; de là vient qu'elles sont sujettes à se corrompre, lorsqu'il y en a une certaine quantité.

« On trouve aussi, dans les eaux thermales surtout, quelquefois dans les eaux ferrugineuses froides, quelque chose d'*hépatique*, mais le plus souvent si subtil, qu'il s'évapore sur-le-champ à l'air libre, et qu'il ne peut se manifester que par l'odeur. Le vrai foie de soufre y est rarement ; la vapeur qui semble l'indiquer n'est que du soufre réduit en fluide élastique, par l'intermède du phlogistique et la matière de la chaleur....

« Les eaux ne reçoivent jamais à la fois toutes ces matières étrangères ; les unes en ont plus, les autres moins ; ainsi, les eaux du ciel, les eaux terrestres et les eaux de la mer contiennent des principes différents.

« La *neige* recèle une très petite portion de sel marin calcaire (chlorure de calcium) et donne quelques faibles indices d'acide nitreux (acide nitrique) ; lorsqu'elle est récemment fondue, elle est absolument privée d'air et d'acide aérien (acide carbonique) qui existent plus ou moins abondamment dans toutes les eaux.

« L'*eau de pluie* est communément altérée par les mêmes matières, mais à plus grande dose. Il est évident qu'elle les trouve suspendues dans l'atmosphère, dont elle balaie en quelque sorte toutes les immondices, c'est pourquoi on ne la recueille jamais pure : elle n'en est que très peu chargée quand les pluies ou les neiges ont duré pendant plusieurs jours.

« Les *eaux des fontaines* contiennent peu de matières étrangères lorsqu'elles sont très pures ; autrement on y trouve de la terre calcaire (carbonate de chaux), du sel marin calcaire (chloruré de calcium), du sel commun, et quelquefois un peu d'alcali. Celles qu'on nomme minérales tiennent encore de la sélénite (sulfate de chaux), de la magnésie aérée (carbonate de magnésie), du vitriol de magnésie (sulfate de magnésie), du vitriol de Mars (sulfate de fer), du fer aéré (carbonate de fer), etc.

« Les *eaux des fleuves* sont souvent purifiées par le mouvement, au point de ne tenir que de la terre calcaire, du sel commun, et quelquefois un peu d'acali. Elles sont ordinairement plus légères que les eaux de fontaine, et d'autant plus pures qu'elles roulent avec plus de violence et sur un fond plus dur.

« Les *eaux de puits* fournissent en plus grande quantité les matières que nous venons de nommer, et souvent encore de la sélénite et du nitre.

« Les *eaux des lacs* sont moins limpides et plus pesantes ; elles forment spontanément un dépôt terreux ; elles peuvent tenir toutes les substances que nous avons précédemment indiquées, et sont communément altérées par la matière extractive.

« Les *eaux des marais* ayant moins de mouvement, sont en conséquence moins limpides, plus lourdes, et chargées plus abondamment de matière extractive, ce qui leur donne souvent une couleur plus ou moins jaunâtre obscure.

« Les *eaux de la mer* tiennent du sel commun, du vitriol de magnésie, du sel marin de magnésie, de la sélénite, et beaucoup de matière extractive, produite en partie par cette foule d'animaux qui vivent, meurent et se décomposent dans son sein. »

Bergman employait, dans l'analyse des eaux, les principaux réactifs suivants :

La *teinture de tournesol*, la *teinture de fernambouc* pour reconnaître leur acidité ou leur alcalinité ;

L'*alcali phlogistiqué* (ferrocyanure de potassium) pour reconnaître la présence du fer ;

L'*acide sulfurique* pour précipiter la baryte ;

L'*acide nitrique* pour précipiter le soufre ;

L'*acide du sucre* (acide oxalique) pour précipiter la chaux ;

Le *carbonate de potasse* pour précipiter les terres et certains oxydes métalliques ;

Le *carbonate d'ammoniaque* pour les mêmes usages que le carbonate de potasse ;

L'*eau de chaux* pour reconnaître la présence de l'acide carbonique ;

Le *chlorure de baryum* pour précipiter l'acide sulfurique ;

L'*azotate d'argent* pour reconnaître le sel marin ;

Le *savon* pour reconnaître la dureté des eaux ;

En 1799, Kirwan donna un *Essai sur l'analyse des eaux*, dans lequel il indique une méthode d'analyse, que nous allons résumer.

L'*acide carbonique* libre ou à l'état de bicarbonate peut se reconnaître par les réactifs suivants : eau de chaux ; coloration en rouge de la teinture de tourne-

sol, mais la couleur rouge disparaît par degré : ébullition qui enlève à l'eau la propriété de rougir le tournesol ;

Les *acides minéraux* se reconnaissent à l'aide de la teinture de tournesol, qui prend une couleur rouge permanente ;

L'*hydrogène sulfuré* en dissolution dans une eau se reconnaît aux propriétés suivantes : l'eau exhale l'odeur particulière à ce gaz, elle donne une couleur rouge fugace au papier de tournesol, elle noircit un papier imprégné d'une dissolution d'un sel de plomb, et précipite en noir le nitrate d'argent ;

La présence des *carbonates terreux et alcalins* se découvre aux indices suivants : 1° le papier de curcuma devient brun ; 2° la teinture de bois du Brésil devient bleue ; 3° le papier de tournesol rougi par le vinaigre devient bleu ; 4° lorsque ces changements sont fugaces, on peut en conclure que l'alcali contenu dans l'eau est l'ammoniaque ;

Les *alcalis fixes* en dissolution dans une eau donnent, après l'ébullition de celle-ci, un précipité avec le chlorure de magnésium. L'ammoniaque s'y reconnaît à son odeur ;

Les *carbonates terreux et métalliques* sont précipités par l'ébullition ;

Le *fer* se découvre par les moyens suivants : 1° la teinture de noix de galle donne une coloration brune ; 2° le cyanoferrure de potassium donne un précipité de bleu de Prusse ;

L'*acide sulfurique* est décélé par les sels de baryte solubles ;

L'*acide chlorhydrique* donne un précipité blanc avec l'azotate d'argent ;

La *baryte* est précipitée à l'état de sulfate par l'acide sulfurique ;

La *chaux* est précipitée par l'acide oxalique dans l'eau rendue alcaline.

Pour s'assurer si une eau renferme de la silice, on en évapore une certaine quantité à siccité, puis on traite le résidu par l'acide chlorhydrique : la silice, s'il y en a, reste inattaquée.

Kirwan indique, en outre, une méthode d'analyse quantitative des eaux, dans les détails de laquelle nous croyons inutile d'entrer.

EAU OXYGÉNÉE

L'eau oxygénée a été découverte par Thénard. C'est dans son mémoire intitulé *Observations sur les combinaisons nouvelles entre l'oxygène et divers acides*, lu à l'Académie des Sciences le 27 juillet 1818, qu'on trouve les premières notions relatives à l'eau oxygénée.

En traitant le bioxyde de baryum par les acides, Thénard crut tout d'abord obtenir ainsi de nouvelles combinaisons plus oxygénées que les acides qu'il employait.

« C'est, dit-il, en traitant le peroxyde de baryum par les acides que je suis parvenu à faire ces nouvelles combinaisons, qui, pour la plupart, sont très remarquables et dignes de fixer l'attention des chimistes.

« La première que j'ai observée est celle que l'acide nitrique peut former avec l'oxygène. Lorsque l'on humecte le peroxyde de baryum préparé en satu-

rant la baryte d'oxygène, il se délite, tombe en poudre et s'échauffe à peine. Si, dans cet état, on le délaie dans sept à huit fois son poids d'eau, et si l'on verse dessus peu à peu de l'acide nitrique faible, il s'y dissout facilement par l'agitation sans qu'il se dégage de gaz, et de telle manière que la dissolution est neutre ou sans action sur le tournesol et le curcuma. En ajoutant alors à cette même dissolution une quantité convenable d'acide sulfurique, il se produit un précipité abondant de sulfate de baryte, et la liqueur filtrée ou décantée n'est plus que de l'eau chargée d'acide nitrique oxygéné.

« Cet acide est liquide, incolore ; il rougit fortement le tournesol, et ressemble, par presque toutes ses propriétés physiques, à l'acide nitrique.

« Soumis à l'action du feu, il ne tarde point à laisser dégager de l'oxygène ; cependant sa décomposition n'est complète qu'autant qu'on le maintient en ébullition pendant quelque temps : il suit de là qu'il serait difficile de le concentrer par la chaleur sans l'altérer. Le seul moyen qui m'ait réussi consiste à le placer dans une capsule, sous le récipient d'une machine pneumatique ; à mettre sous ce récipient une autre capsule pleine de chaux, et à faire le vide, à 10 ou 12 centimètres près. J'ai obtenu ainsi un acide assez concentré pour donner, en le distillant, onze fois son volume de gaz oxygène ; tandis qu'auparavant, il en donnait tout au plus un volume et demi.

« Il s'unit très bien à la baryte, à la potasse, à la soude, à l'ammoniaque, et les neutralise ; mais je doute qu'on parvienne jamais à faire cristalliser les sels qui en résultent. Pour peu qu'on les chauffe, ils se décomposent et abandonnent leur oxygène......

« Les acides phosphorique, arsénique et probablement borique sont capables, comme l'acide nitrique, de se charger d'oxygène ; ils le retiennent beaucoup plus fortement ; il en est de même des arséniates et des phosphates oxygénés, si bien que j'espère qu'on pourra obtenir ces sels à l'état solide. Je n'ai point encore pu oxygéner l'acide sulfurique... »

Guidé par ces expériences, Thénard examina l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum. Il croyait obtenir ainsi de l'eau, du chlore et du chlorure de baryum :

$$2HCl + BaO^2 = BaCl + 2HO + Cl.$$

« Il en fut tout autrement : j'obtins de l'acide hydrochlorique oxygéné que j'isolai par l'acide sulfurique. Ce fait me parut si extraordinaire que je multipliai les expériences. L'une des plus décisives est la suivante :

« J'ai pris un fragment de baryte qui, pour passer à l'état de deutoxyde, a absorbé 12 centilit. 41 de gaz oxygène ; je l'ai fait ensuite déliter et l'ai dissous dans de l'acide hydrochlorique étendu ; après quoi, par l'acide sulfurique, j'en ai précipité toute la baryte. La liqueur filtrée était telle qu'elle ne précipitait ni par l'acide sulfurique, ni par le nitrate de baryte. Dans cet état, je l'ai saturée de potasse et l'ai portée peu à peu à l'ébullition. J'en ai précisément retiré toute la quantité d'oxygène absorbée primitivement par la base, à quelques parties près. Que l'on ajoute que, par l'évaporation, l'acide hydrochlorique oxygéné ne laisse aucun résidu ; que l'on observe, de plus, que la baryte, après son oxygé-

nation, exige, pour passer à l'état d'hydrochlorate neutre, la même quantité d'acide qu'avant d'être oxygénée ; que l'hydrochlorate qu'elle forme alors ressemble à l'hydrochlorate ordinaire, et l'existence de l'acide hydrochlorique oxygéné ne devra plus paraître douteuse. »

L'acide hydrochlorique oxygéné, que Thénard croyait avoir obtenu dans cette opération, se serait formé suivant la réaction :

$$HCl + BaO^2 = BaCl + HClO^2.$$

Thénard continua ses recherches sur ce sujet, et le 13 sept. de la même année, il fit part à l'Académie de ses *Nouvelles observations sur les acides et les oxydes oxygénés*.

« J'ai annoncé, dit-il, dans mes précédentes observations, que les acides hydrochlorique, nitrique, etc., étaient susceptibles de s'oxygéner plusieurs fois. Il était important de déterminer la quantité d'oxygène qu'ils pouvaient prendre; c'est ce que j'ai fait pour l'acide hydrochlorique, comme je vais le dire succinctement. J'ai pris de l'acide hydrochlorique liquide au point de concentration où, en le combinant avec la baryte, il en résultait une dissolution qui, par une légère évaporation, laissait déposer des cristaux d'hydrochlorate. J'ai saturé cet acide de deutoxyde de baryum réduit en pâte molle par l'eau et la trituration ; ensuite j'ai précipité la baryte de la liqueur par une quantité convenable d'acide sulfurique ; puis j'ai repris l'acide hydrochlorique oxygéné ; je l'ai traité par le deutoxyde de baryum et l'acide sulfurique pour l'oxygéner de nouveau, et je l'ai ainsi chargé d'oxygène jusqu'à quinze fois. Cette opération se fait les cinq à six premières fois sans qu'il se dégage de gaz oxygène, surtout si l'on ne sature pas complètement l'acide hydrochlorique et si l'on verse l'hydrochlorate dans l'acide sulfurique ; mais, au-delà il est difficile de ne pas perdre un peu d'oxygène ; la majeure partie de ce gaz, toutefois, reste unie à l'acide. J'ai obtenu ainsi un acide qui contenait trente-deux fois son volume d'oxygène à la température de 20° et sous la pression 0 m. 76, et seulement quatre volumes et demi de gaz hydrochlorique, c'est-à-dire que le volume de l'oxygène étant 7, celui de l'acide hydrochlorique n'était que de 1.

« Quoique l'acide hydrochlorique oxygéné préparé par la méthode que je viens de décrire contienne une grande quantité d'oxygène, il n'en est point alors saturé ; il peut en recevoir une nouvelle portion ; mais pour la lui faire absorber facilement, il faut employer un nouveau moyen. Ce moyen consiste à mettre l'acide hydrochlorique oxygéné en contact avec le sulfate d'argent ; à l'instant il se forme du chlorure d'argent insoluble et de l'acide sulfurique oxygéné très soluble. Lorsque celui-ci est séparé par le filtre, on y ajoute de l'acide hydrochlorique, mais en moindre quantité que n'en contient l'acide hydrochlorique oxygéné, dont on se sert d'abord ; alors, dans le mélange d'acide sulfurique oxygéné et d'acide hydrochlorique, on verse assez de baryte seulement pour précipiter l'acide sulfurique ; et tout à coup l'oxygène abandonnant l'acide sulfurique, fait passer celui-ci au *summum* d'oxygénation. L'on voit donc que l'on peut transporter tout l'oxygène de l'un de ces deux acides à l'autre, et pour peu qu'on réfléchisse, l'on verra aussi que, pour obtenir de l'acide sulfurique au

summum d'oxygénation, il n'y aura qu'à verser de l'eau de baryte dans l'acide sulfurique oxygéné, de manière à précipiter seulement une partie de l'acide. Toutes ces opérations, avec un peu d'habitude, se font sans aucune espèce de difficulté.

« En combinant les deux méthodes dont je viens de parler, j'ai pu obtenir de l'acide hydrochlorique oxygéné, qui contenait en volume tout près de seize fois autant d'oxygène que d'acide hydrochlorique réel. Il était si faible, d'ailleurs, que d'un volume d'acide, l'on ne retirait que 3 vol. 63 de gaz oxygène, sous la pression de 76 cent. et à la température de 18°,5.

Dans un second mémoire lu la même année (24 novembre 1818) devant l'Académie des Sciences, Thénard annonça que l'eau seule pouvait s'oxygéner. « J'ai fait voir, dit-il, dans mes premières recherches sur les acides oxygénés, qu'en mettant de l'oxyde d'argent en contact avec l'acide hydrochlorique oxygéné, tout l'oxygène de celui-ci se dégageait à l'instant même, et, qu'au contraire, il restait tout entier dans la liqueur, lorsqu'au lieu d'oxyde d'argent, on employait cet oxyde uni aux acides sulfurique, nitrique, phosphorique, fluorique, etc. Quelle conséquence devait-on tirer de ces expériences? Que l'oxygène pouvait s'unir aux acides par l'intermède de l'eau, et qu'il ne s'unissait pas à l'eau seule; car, si cette dernière union eût été possible, pourquoi ne se serait-elle pas faite à mesure que l'acide hydrochlorique eut été détruit par l'oxyde d'argent ? Mais, il est évident que cette manière de raisonner ne doit plus paraître exacte depuis que j'ai démontré que l'oxyde d'argent, l'argent et beaucoup d'autres substances avaient la propriété de produire des altérations chimiques par une action purement physique; il devenait donc nécessaire de faire de nouvelles recherches pour s'assurer si l'eau seule ne serait pas susceptible de s'oxygéner.

« D'abord, j'ai pris de l'acide hydrochlorique oxygéné ; j'y ai mis peu à peu de l'oxyde d'argent, de manière que l'acide fut complètement détruit sans que, pour cela, il y eut excès d'oxyde ; chaque fois que je mettais de l'oxyde, il se produisait une effervescence très sensible, et, en dernier résultat, la liqueur filtrée, c'est-à-dire l'eau ne retenait pas d'oxygène.

« Voyant que cette opération et plusieurs autres que je ne rapporte pas ici, ne réussissaient pas, je tentai l'oxygénation de l'eau par l'acide sulfurique oxygéné et l'eau de baryte. A cet effet, je versai peu à peu l'eau de baryte dans l'acide sulfurique oxygéné, en ayant soin d'agiter constamment la liqueur. Lorsque j'approchai du point de saturation, je remarquai que l'effervescence qui, jusque-là, n'avait pas été sensible, devenait assez vive, et que le sulfate de baryte se précipitait en flocons. J'achevai la saturation le plus tôt qu'il me fût possible et je filtrai. J'obtins une liqueur qui ne contenait ni acide sulfurique ni baryte ; du moins, elle ne précipitait ni par le nitrate de baryte ni par l'acide sulfurique. Cependant, elle renfermait beaucoup d'oxygène. Evaporée jusqu'à siccité, elle ne laissait qu'un résidu à peine appréciable qui n'avait probablement aucune influence sur l'oxygénation du liquide. L'eau, d'après cela, paraît donc capable de pouvoir être oxygénée, et je sais déjà qu'elle peut prendre plus de six fois son volume d'oxygène.

« L'eau oxygénée, placée dans le vide, n'abandonne pas l'oxygène qu'elle contient ; elle se concentre et finit par se vaporiser. Plongé dans un mélange frigorifique, elle se congèle sans subir d'altération, tandis qu'elle perd tout son oxygène par une chaleur de 100°. »

Un peu plus tard (18 janvier 1819), Thénard annonce qu'il est arrivé à obtenir de l'eau oxygénée contenant 41 fois son volume d'oxygène :

« 1200 p. d'eau, qui contenaient seulement trois fois et demie leur volume d'oxygène, ayant été placées dans un verre, sous le récipient de la machine pneumatique, au-dessus d'une capsule presque pleine d'acide sulfurique, se sont promptement congelées et se sont réduites, en quelques jours, à 30 parties. L'eau, dès lors, au lieu de 3 volumes et demi, en renfermait 41, et je suis convaincu que si la quantité sur laquelle j'opérais m'avait permis de pousser l'évaporation beaucoup plus loin, j'aurais obtenu de l'eau beaucoup plus oxygénée....

« L'eau oxygénée, concentrée au point de contenir 41 fois son volume d'oxygène, m'a présenté les propriétés suivantes :

« Elle est insipide, inodore, sans couleur, sans action sur le tournesol ; elle se congèle et se vaporise dans le vide sans se décomposer. La chaleur de l'eau bouillante en dégage promptement tout l'oxygène : il en est de même du charbon, du peroxyde de manganèse, du peroxyde de cobalt, du peroxyde de plomb, de l'oxyde d'argent, de l'oxyde de platine et du platine lui même, de l'osmium, de l'argent, de l'or, du palladium, du rhodium, de l'iridium, lorsque ces métaux sont très divisés... »

Thénard remarque que dans ces décompositions, le liquide s'échauffe très notablement, tandis que, dans les idées reçues, il devrait y avoir, au contraire, abaissement de température. Il obtint ensuite successivement de l'eau oxygénée renfermant 120 fois, puis 400 fois, et enfin 475 fois son volume d'oxygène.

« Dans cet état de saturation, elle possède des propriétés toutes particulières ; les plus remarquables sont les suivantes :

« Sa densité est de 1,453 ; aussi, lorsque l'on en verse dans de l'eau non oxygénée, la voit-on couler, à travers ce liquide, comme une sorte de sirop, quoiqu'elle y soit très soluble. Elle attaque l'épiderme presque tout à coup, la blanchit et produit des picotements dont la durée varie en raison de la couche de liqueur qu'on a appliquée sur la peau ; si cette couche était trop épaisse ou si elle était renouvelée, la peau elle-même serait attaquée et détruite. Appliquée sur la langue, elle la blanchit aussi, épaissit la salive et produit sur le goût une sensation difficile à exprimer, mais qui se rapproche de celle de l'émétique. Son action sur l'oxyde d'argent est des plus violentes : en effet, chaque goutte de liqueur que l'on fait tomber sur l'oxyde d'argent sec produit une véritable explosion et il se développe tant de chaleur que, dans l'obscurité, il y a en même temps dégagement de lumière très sensible. Outre l'oxyde d'argent, il y a beaucoup d'autres oxydes qui agissent avec violence sur l'eau oxygénée : tels sont le peroxyde de manganèse, celui de cobalt, les oxydes de plomb, de platine, de palladium, d'or, d'iridium, etc. Nombre de métaux très divisés donnent également lieu au même phénomène. Je citerai seulement l'argent, le platine, l'or,

l'osmium, l'iridium, le rhodium, le palladium. Dans tous les cas précédents, c'est toujours l'oxygène ajouté à l'eau qui se dégage, et quelquefois aussi celui de l'oxyde ; mais, dans d'autres, une partie de l'oxygène se combine au métal même : c'est ce que nous présentent l'arsenic, le molybdène, le tungstène, le sélénium. Ces métaux s'acidifient souvent même avec production de lumière. »

Thénard remarque aussi que l'eau oxygénée est rendue plus stable par la présence d'une petite quantité d'acide, notamment des acides phosphorique, sulfurique, chlorhydrique, nitrique, oxalique, etc. Si l'on chauffe, dit-il, l'eau oxygénée au point d'en dégager de l'oxygène, puis qu'on l'acidule alors avec l'un des acides ci-dessus, le dégagement gazeux cesse immédiatement. Il suppose que ce phénomène est dû à une sorte de combinaison entre l'acide et l'eau oxygénée, opinion qui a été émise de nouveau ensuite par Meissner.

SOUFRE

Le soufre se rencontre en abondance dans certaines localités à l'état natif, c'est-à-dire avec ses caractères propres ; il est donc connu de toute antiquité.

Pline considère le soufre comme une terre. « Parmi les autres genres de terre, dit-il, le plus remarquable peut-être est le soufre, qui est un des plus puissants agents. On trouve du soufre dans les îles Eoliennes (Lipari), situées entre la Sicile et l'Italie, et qui, avons-nous dit, sont en ignition. Mais le plus célèbre vient de l'île de Mélos. On en trouve aussi en Italie, au territoire de Naples, en Campanie, dans les coteaux nommés Leucogées. Là, retiré de la mine, on le purifie avec le feu. Il y a quatre espèces de soufre : le soufre vif, que les Grecs nomment apyros ; on le trouve solide, c'est-à-dire à l'état de blocs ; seul (les autres, en effet, sont fondus, et on les purifie en les faisant bouillir avec de l'huile), il est extrait à l'état vif, transparent et vert ; c'est le seul qu'emploient les médecins ; le soufre appelé glèbe, qu'on n'emploie que dans l'atelier des foulons ; une troisième espèce, dont on ne se sert que pour les laines, en vapeur, et qui ne fait que les rendre blanches et moelleuses ; on la nomme egula ; enfin une quatrième espèce, qu'on emploie surtout pour soufrer les mèches. Au reste le soufre a tant de vertus que, jeté sur le feu, l'odeur qu'il répand fait connaître si une personne est sujette au mal caduc. Anaxilaüs faisait du soufre un amusement ; il en mettait avec des charbons allumés dans une coupe à vin, et, la promenant tout enflammée autour des convives, il leur donnait par le reflet la pâleur lugubre de la mort..........

« Nulle substance ne s'allume plus facilement, ce qui prouve qu'il contient beaucoup de feu. »

Cette dernière phrase rappelle la théorie que Stahl a émise au XVII[e] siècle ; aussi fut-elle ainsi traduite, vers le milieu du XVIII[e] siècle, par de Sivry :

« Le soufre est, de toutes les matières, la plus inflammable ; *ce qui fait voir que le soufre contient beaucoup de phlogistique.* »

Le soufre était encore employé par les anciens dans certaines cérémonies religieuses.

Jusqu'à l'époque où le soufre fut reconnu comme un élément, on se fit sur sa nature une foule d'idées bizarres.

« Il n'y a point de nom qu'on ait autant employé que celui-ci dans la chimie, dit Macquer, et en même temps dont on ait si fort abusé. Les anciens chimistes n'en avaient pas d'autres pour désigner toutes les substances inflammables et combustibles, de quelque nature différente qu'elles fussent d'ailleurs. Le soufre selon eux, était un des principes des corps ; ils ne parlaient que des soufres des métaux, des soufres des plantes, des soufres des animaux ; les huiles, les esprits ardents, les résines, les bitumes étaient des soufres ; ils trouvaient en un mot du soufre partout ; et même encore à présent les alchimistes, et ceux qui, comme eux, n'ont que des idées confuses de la chimie, et ne l'ont lue que dans de vieux livres, ont la tête remplie et embrouillée de tous ces soufres, dont ils parlent sans cesse avec d'autant plus d'emphase, qu'ils entendent moins la matière. »

Au VIIIe siècle, Geber croyait que les métaux étaient composés de soufre et de mercure. « Le soufre, dit-il, est une substance homogène et d'une très forte composition. Quoique ce soit une matière grasse, on ne peut pas lui enlever son huile par la distillation. On ne le calcine qu'avec perte. Il est volatil comme un esprit. Tout métal qui est calciné avec le soufre augmente de son poids d'une manière palpable. Tous les métaux peuvent être combinés avec ce corps, excepté l'or, qui se combine difficilement avec lui. Le mercure produit avec le soufre l'*uzufur* ou cinabre. Le soufre noircit, en général, les métaux. Il ne transforme pas le mercure en or ni en argent, comme se le sont imaginé quelques philosophes. »

Agricola, après avoir annoncé que le soufre se rencontre apyre, c'est-à-dire à l'état natif, aux environs du mont Hécla, en Italie dans le territoire de Naples, en Sicile, dans les îles Olgades (Lipari), en Pannonie, etc., et rappelé l'usage qu'en faisaient les anciens, nous apprend à quels emplois il servait de son temps. « On fabrique des mèches soufrées qui, après avoir reçu l'étincelle provenant de la friction du fer et du caillou, nous servent à allumer les bois secs et les chandelles... Ces mèches soufrées consistent en fil de lin et de chanvre, en bois minces enduits de soufre.

« On fait aussi entrer le soufre — exécrable invention ! — dans cette poudre qui lance au loin des boulets de fer, d'airain ou de pierre, instruments de guerre d'un genre nouveau. » (Cité par le D^r Hœfer).

Le soufre, suivant Lefèvre, Glaser, et la plupart des chimistes de cette époque, est une résine, ou graisse terrestre, mêlée d'un sel acide vitriolique.

« Le soufre, dit Lémery, est un bitume minéral inflammable qu'on tire de plusieurs endroits de l'Europe, mais particulièrement de la Sicile ; il y en a de deux espèces générales, un gris, et l'autre jaune.

« Le gris est appelé *soufre vif*, à cause qu'il nous est apporté en morceaux informes, comme il est sorti de la terre ; c'est une espèce de glaise, il doit être friable, doux au toucher, facile à prendre feu ; il contient de l'huile, du sel acide, et de la terre.....

« Le jaune, ou commun, est appelé *soufre en canon*, à cause de sa figure ; il a été fondu, purifié de sa terre la plus grossière et jetté dans des moules qui l'ont

formé en bâtons, comme nous le voyons ; il contient beaucoup d'huile et de sel vitriolique, peu de terre. »

Le soufre en brûlant, dans de certaines circonstances, donne naissance à de l'acide sulfurique ; Stahl en conclut que le soufre est un corps composé d'acide sulfurique et de phlogistique. Il n'y a, suivant lui, qu'une seule substance capable de combustion ; et c'est à celle-ci qu'il donna le nom de phlogistique. Tous les corps combustibles en contiennent en plus ou moins grande quantité ; et, la combustion de ces corps n'est autre chose que leur séparation d'avec le phlogistique. Tous les corps combustibles, excepté ceux, s'il en existe, qui ne consistent qu'en phlogistique pur, sont formés par la combinaison d'un corps incombustible avec le phlogistique. Pendant leur combustion, le phlogistique s'échappe, tandis que le corps incombustible reste comme résidu. Pendant la combustion du soufre, il reste de l'acide sulfurique ; le soufre est donc un composé d'acide sulfurique et de phlogistique.

Stahl, pour établir sa théorie, s'efforça de démontrer qu'on peut obtenir l'acide sulfurique en chassant le phlogistique du soufre, et qu'on peut former le soufre en combinant ensemble l'acide sulfurique et le phlogistique.

Si, après avoir mêlé ensemble de la potasse et du soufre, on chauffe ce mélange, on obtient, par la combinaison de ces deux substances, une masse cassante de couleur brune. En exposant ce composé, préalablement réduit en poudre, à une douce chaleur, dans un vaisseau ouvert, le soufre disparait peu à peu et est remplacé par de l'acide sulfurique combiné avec la potasse. Dans cette opération, suivant Stahl, le phlogistique s'est dissipé, et l'acide est resté. Pour reproduire le soufre, il faut recombiner le phlogistique avec l'acide sulfurique. Stahl mélangea, dans un creuset, le composé d'acide sulfurique et de potasse avec du charbon, corps très riche en phlogistique, recouvrit le mélange avec un creuset renversé et chauffa fortement. Il retira ensuite le creuset du feu, le laissa refroidir et examina la matière qu'il renfermait ; il constata que le charbon avait disparu et qu'il n'était resté qu'un mélange de soufre et de potasse combinés ensemble, mais d'une couleur plus foncée produite par le résidu charbonneux. Or le creuset contenait primitivement trois substances, savoir, la potasse, l'acide sulfurique et le charbon ; deux d'entre elles avaient disparu et se trouvaient remplacées par du soufre. Celui-ci résultait donc de la combinaison de l'acide sulfurique avec le charbon ; mais le charbon est formé en totalité de phlogistique, moins la petite portion qui avait noirci le résidu dans le creuset. Le soufre provenait donc, en définitive, de la combinaison de l'acide sulfurique avec le plogistique. (Stahl. *Opusc. chimico-physico-med. Anatomia sulphuris comm.*) Cette explication parut si satisfaisante, que la composition du soufre, telle qu'elle l'établissait, fut regardée comme une des vérités les mieux démontrées de la chimie, jusqu'au jour où Lavoisier prouva, à la suite de ses recherches sur la combustion, que le soufre est un élément, qui, par sa combustion dans l'air, se combine à l'oxygène de celui-ci, et que l'acide sulfurique, est un composé de soufre et d'oxygène.

Etats allotropiques. Si, ainsi que l'a indiqué Rouelle, on abandonne à un refroidissement lent un creuset contenant du soufre fondu, puis qu'on perce avec

une tige de fer rouge la surface solidifiée afin de faire écouler l'excès de soufre resté liquide. on obtient sur les parois du creuset de longues aiguilles transparentes, d'un jaune légèrement brun, appartenant au système du prisme oblique à base rhombe.

Lorsqu'on abandonne une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone à l'évaporation spontanée, il se dépose de magnifiques cristaux octaédriques, jaunes et transparents, appartenant au prisme rhomboïdal droit, identiques à ceux qu'on trouve dans la nature. Le soufre est donc dimorphe. C'est Mitscherlich qui constata, le premier, le dimorphisme de soufre (1823). « Je me suis procuré, dit il, des cristaux artificiels de soufre par deux procédés différents, en laissant évaporer du sulfure de carbone dans lequel une quantité de soufre était dissoute et en fondant du soufre que j'ai laissé refroidir lentement. Les cristaux naturels de soufre et ceux que l'on obtient du sulfure de carbone ont la même forme cristalline avec les mêmes modifications, mais différente de celle que le soufre fondu affecte. En fondant le soufre naturel on obtient des cristaux que le soufre ordinaire présente après être fondu.

« La forme primitive des cristaux de soufre naturel et de soufre obtenu par l'évaporation du sulfure de carbone est un octaèdre à base rhombe, ainsi que Haüy l'a déterminé....

« La forme primitive des cristaux obtenus par la fusion de soufre est un prisme oblique à base rhombe.... »

Le soufre mou était déjà connu au XVIIIe siècle. « On met, dit Baumé, du soufre dans un creuset ; on le place entre des charbons ardents : il ne tarde pas à entrer en fusion. Cette première fusion est liquide ; mais, en tenant le soufre un instant de plus sur le feu. il acquiert une consistance beaucoup plus épaisse. Lorsqu'il est dans cet état, on le coule dans une terrine pleine d'eau : on trouve qu'il a acquis une couleur rouge. et qu'il est mou comme de la cire : il se pétrit facilement entre les doigts, au lieu d'être sec et cassant, comme l'est le soufre ordinaire.

« Le ramollissement du soufre vient de ce que, dans cette opération, l'eau a dissous une certaine quantité d'acide ; en sorte que le soufre qui reste contient une plus grande quantité de phlogistique. Le soufre, dans les premiers instants de la fusion, est fluide ; mais il épaissit considérablement après ; et c'est dans cet état qu'il faut le couler dans l'eau pour l'avoir mou : si on le coulait avant cet épaississement, il serait sec et cassant, comme il l'était auparavant. »

Fourcroy croyait que le soufre mou renfermait de l'oxygène.

Tompson reproduit également cette opinion. « On pense généralement aujourd'hui que cet épaississement du soufre, ainsi que sa couleur rouge, lorsque sa fusion a été prolongée, sont dus à une petite quantité d'oxygène avec laquelle il s'est combiné ; ce qui, dans cet état, lui a fait donner le nom d'oxyde de soufre. »

Dumas, en 1827, étudia les changements de coloration éprouvés par le soufre sous l'influence de la chaleur, ainsi que les propriétés du soufre refroidi brusquement après avoir été chauffé à différentes températures. Le tableau suivant résume ses expériences sur ce sujet :

Température.	Soufre chaud.	Soufre refroidi brusquement par immersion dans l'eau.
110°	Très liquide, jaune.	Très friable, couleur ordinaire.
140°	Liquide, jaune foncé.	id. id.
170°	Épais, jaune orangé.	Friable, id.
190°	Plus épais, orangé.	Mou et transparent d'abord, mais bientôt friable et opaque, couleur ordinaire.
220°	Visqueux, rougeâtre.	Mou et transparent, couleur de succin.
230 à 260°	Très visqueux, brun-rouge.	Très mou, transparent, de couleur rougeâtre.
Point d'ébullition.	Moins visqueux, brun-rouge.	Très mou, transparent, couleur brun-rouge.

« Il est difficile, dit Dumas, d'assigner une cause à des phénomènes aussi éloignés des modifications habituelles de la matière. Toutefois on aperçoit bien nettement comme cause prochaine le passage à l'état cristallin. Lorsque le soufre cristallise, il devient dur, cassant et opaque. Lorsque le refroidissement subit empêche sa cristallisation, il reste mou, transparent et conserve cet état particulier jusqu'au moment où il cristallise, ce qui a lieu presque toujours vingt ou trente heures après la trempe. »

Les différences que présente le soufre sous ces trois états allotropiques ont été signalées d'abord par Frankenheim (1840), et ensuite étudiées par Scheerer et Marchand (1842). Frankenheim proposa de désigner ces trois états par les symboles suivants : $S\alpha$, pour le soufre jaune cristallisé en octaèdres ; $S\beta$, pour le soufre prismatique, $S\gamma$ pour le soufre mou.

Ch. Deville a annoncé (*Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences*, 1848) que les soufres qui ont subi un refroidissement brusque ou une *trempe*, comme le soufre en fleurs et le soufre mou, laissent, quand on les traite par le sulfure de carbone, un résidu très notable, et qui varie de 0,11 à 0,35 du poids primitif. C'est donc Ch. Deville qui découvrit le soufre insoluble. Fordos et Gélis, en 1851, obtinrent du soufre insoluble, par voie humide, en traitant le chlorure de soufre par l'ammoniaque ; ils cherchaient à préparer un composé décrit, dans le *Traité de chimie* de Gmelin, sous le nom de *sulfure d'azote de Grégory*. Ils analysèrent la masse jaune précipitée, et reconnurent qu'elle était constituée par du soufre, dont une partie était insoluble dans le sulfure de carbone. « Il était évident, disent-ils, que le soufre insoluble dans le sulfure de carbone qui s'était présenté à nous en cherchant à reproduire le sulfure d'azote de M. Grégory, n'était autre que le soufre trouvé par M. Deville dans la fleur de soufre et le soufre mou.

« Cependant M. Deville attribue cette modification du soufre à un refroidissement brusque ou à un phénomène de trempe ; et cette explication, très convenable pour les circonstances particulières de production observées par ce savant, ne saurait être acceptée pour le cas où ce soufre insoluble s'est présenté à nous, la chaleur n'intervenant ici en aucune manière.

« Ce n'est pas tout : le soufre mou qui a durci spontanément n'est pas entièrement revenu à l'état de soufre cristallisable. En effet, M. Ch. Deville, ayant eu l'idée de le traiter par le sulfure de carbone, qui dissout le soufre cristallisable, a reconnu que le soufre mou durci laissait une portion insoluble s'élevant à 15, 20, 30 centièmes. C'est le *soufre amorphe insoluble*. Il a fait la même observation sur la fleur de soufre, produite en condensant brusquement les vapeurs de soufre. En reprenant ces recherches, j'ai observé que le soufre insoluble de la fleur de soufre n'est pas identique avec celui du soufre trempé ; il s'en distingue par une plus grande stabilité. En effet, les deux soufres insolubles, étant portés à 100 degrés, se changent peu à peu en soufre cristallisable ; mais le changement est bien plus rapide sur le soufre trempé que sur le soufre de la fleur de soufre. Il suffit même de faire bouillir le premier pendant quelques minutes avec l'alcool absolu pour le changer en soufre cristallisable ; tandis que le soufre insoluble extrait de la fleur résiste à cette épreuve : je fais l'expérience sous vos yeux. Je reviendrai tout à l'heure sur ces différences entre le soufre préparé par simple trempe et le soufre insoluble extrait de la fleur, et j'en donnerai l'explication.

« Quoi qu'il en soit, les faits précédents établissent l'existence d'un soufre insoluble dans le sulfure de carbone, préparé au moyen du soufre mou. Il s'agit d'éclaircir l'origine de ce soufre insoluble et le mécanisme de sa formation. Ce soufre est-il produit par la trempe, c'est-à-dire par le simple fait d'un refroidissement brusque ? Ou bien correspond-il à un état nouveau du soufre, état acquis seulement à partir d'une certaine température ? Telle est la question que nous allons examiner.

« Voici deux bains d'huile ; l'un est maintenu depuis quelque temps à une température fixe de 140 degrés. Dans ce bain, nous avons suspendu un tube de verre très mince, dans lequel pénètre à frottement un second tube de verre très mince renfermant 1 gramme de soufre octaédrique, purifié avec soin ; un courant lent d'acide carbonique circule dans le tube, de façon à exclure toute réaction de l'oxygène de l'air.

« Le second bain d'huile est maintenu à 175 degrés. Il renferme un système de tubes tout semblable au précédent, de façon à maintenir 1 gramme de soufre vers 175 degrés, dans une atmosphère d'acide carbonique.

« Je saisis le tube qui renferme le soufre chauffé vers 140 degrés et je le plonge brusquement dans l'eau froide, en écrasant le fond du tube, de façon à mettre le soufre en contact avec l'eau froide. Reprenons le soufre ainsi trempé ; traitons-le par le sulfure de carbone, il se dissout sans laisser une trace appréciable de soufre insoluble.

« Saisissons maintenant le tube qui renferme du soufre chauffé vers 175 degrés et opérons de la même manière. Cette fois, le soufre refroidi brusquement demeure mou et visqueux. Traité par le sulfure de carbone, il laisse le tiers de son poids à l'état de soufre insoluble. Cette proportion ne change pas d'ailleurs, si l'on opère de même avec du soufre chauffé à 200, à 250, à 300 degrés.

« Ces expériences que je réalise sous vos yeux sont d'une extrême netteté, elles démontrent que la formation du soufre insoluble n'est pas due au fait même du refroidissement brusque. Celui-ci n'a pas d'autre rôle que de permettre de cons-

tater un état préexistant, produit à partir de 160 à 170 degrés environ, en dehors de toute influence de trempe ou analogue : cet état se détruirait peu à peu, en passant à l'état de soufre cristallisable, sous l'influence d'un refroidissement lent.

« Le soufre modifié reprend donc peu à peu son état normal au voisinage de la température de sa fusion, c'est-à-dire s'il demeure longtemps vers 120 à 130 degrés (l'air et l'acide sulfureux étant exclus) : il redevient soufre cristallisable. Mais ce changement n'est pas instantané ; aussi, lorsque le soufre traverse rapidement ledit intervalle de température, une portion seulement est transformée, l'autre portion conservant l'état qu'il avait acquis vers 170°.

« S'il en est ainsi, on doit pouvoir augmenter la proportion de soufre insoluble en accélérant le refroidissement. C'est en effet ce que l'on observe : le soufre trempé en fils très fins renferme plus de soufre insoluble que le soufre refroidi en masse ; le soufre trempé dans l'éther, dont l'évaporation accélère le refroidissement du soufre, renferme jusqu'à 65 centièmes de soufre insoluble, au lieu des 30 centièmes signalés plus haut.

« On peut aller plus loin en tirant parti de nouvelles observations. En effet, j'ai reconnu que l'acide sulfureux avait la propriété de modifier par son contact le soufre insoluble extrait du soufre trempé, et d'en accroître la stabilité. En même temps, l'acide sulfureux abaisse la température de transformation. Voici un tube scellé à la lampe, dans lequel nous avons chauffé du soufre octaédrique avec une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, dans un bain d'huile maintenu vers 130 degrés. Le soufre a fondu et il s'est refroidi lentement. Cependant il renferme une proportion notable de soufre insoluble. Même remarque lorsque le soufre se solidifie lentement au contact de l'acide nitrique.

« Faisons donc refroidir brusquement le soufre porté à 170 degrés, en le coulant, non plus dans l'eau, mais dans une solution d'acide sulfureux, et réduisons-le en filaments aussi minces que possible, afin de multiplier la surface de contact, la seule sur laquelle l'action modificatrice puisse s'exercer ; nous obtiendrons ainsi jusqu'à 86 pour 100 de soufre insoluble.

« C'est précisément sous une influence analogue, c'est-à dire en présence de l'acide sulfureux, que le soufre insoluble de la fleur de soufre a pris naissance ; de là dérivent ses différences avec le soufre insoluble obtenu par simple trempe.

« Quel que soit le procédé par lequel le soufre insoluble ait été obtenu, cet état ne présente pas une stabilité définitive ; il tend à revenir à l'état de soufre octaédrique. Il y revient de lui-même sous l'influence du temps, car le soufre résoluble conservé pendant quelque temps renferme une proportion toujours croissante de soufre octaédrique. Toutefois, la transformation est assez lente. J'ai eu occasion d'examiner de la fleur de soufre qui datait de cinquante ans. Au lieu de 30 centièmes de soufre insoluble qu'elle avait dû contenir à l'origine, elle en renfermait encore 5 à 6 centièmes.

« Le changement peut être accéléré par le contact de certains agents, tels que l'hydrogène sulfuré, les sulfures alcalins et les alcalis. Voici du soufre insoluble : mouillons-le avec quelques gouttes d'alcool et agitons-le avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, il blanchit peu à peu, prend un aspect floconneux

et tombe au fond du tube. Au bout de quelque temps, il est transformé et devenu soluble dans le sulfure de carbone, dont il se sépare par évaporation sous forme cristallisée.

« Le soufre ainsi modifié n'arrive cependant pas du premier coup à l'état octaédrique. Examiné au microscope, il conserve l'aspect amorphe et utriculaire du soufre insoluble ; traité par le sulfure de carbone, il absorbe en se dissolvant plus de chaleur que le soufre octaédrique ; c'est un état nouveau, l'état de *soufre amorphe soluble*. Cet état est, d'ailleurs, transitoire. Au bout de quelques heures, les utricules vues sous le microscope commencent à se hérisser de pointes cristallisées. Après quelques semaines, tout est changé en soufre cristallisé, lequel a repris sa chaleur de dissolution normale. Je reviendrai bientôt sur ces faits.

« Mais, auparavant, étudions une nouvelle condition physique propre à changer le soufre cristallisable en soufre insoluble. Il s'agit de l'action de la lumière.

« En effet, le soufre dissous dans le sulfure de carbone, sous l'influence de la lumière solaire. donne naissance à du soufre insoluble : cette découverte intéressante a été faite récemment par M. Lallemand. Je l'ai vérifiée ; j'ai reconnu que la lumière électrique, concentrée par un miroir, produit le même effet. Il en est de même de la lumière du magnésium, comme je vous le montre en ce moment. Au contraire, la lumière Drummond ne produit pas les mêmes effets d'une manière appréciable. On peut encore fondre du soufre à une température inférieure à 130 degrés, puis le laisser se solidifier lentement en l'exposant au soleil ; après cristallisation, la surface du soufre est recouverte d'une pellicule de soufre insoluble. En opérant d'une manière comparative à l'ombre, la transformation n'a pas lieu.

« Cependant on peut empêcher la formation du soufre insoluble dans la dissolution sulfocarbonique, en saturant à l'avance le liquide avec un corps qui a la propriété de déterminer le changement inverse, tel que l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de carbone, chargé de soufre et d'hydrogène sulfuré, et introduit dans un tube scellé à la lampe, peut être exposé au soleil indéfiniment, sans déposer de soufre insoluble. L'expérience ne réussit complètement que si l'air a été soigneusement exclu ; sinon il se produit d'abord un léger dépôt, dû à quelque réaction oxydante ; puis la liqueur éclaircie se conserve indéfiniment.

« Dans tous les cas, la formation photogénique du soufre insoluble exige la dissolution ou la fusion préalable du soufre ; car le soufre octaédrique exposé au soleil n'éprouve pas le plus léger changement.

« Cette formation a lieu seulement sous l'influence de la portion extrême du spectre, dite des rayons chimiques. C'est pour cela que la lumière du magnésium la produit, et non la lumière Drummond : elle est donc assimilable aux effets photographiques ordinaires.

« J'ai entrepris quelques recherches sur le mécanisme thermochimique de ces transformations. Il s'agit de savoir si la formation du soufre insoluble sous l'influence de la lumière répond à une absorption de chaleur, c'est-à-dire à un certain travail effectué par la lumière ; ou bien si cette même formation répond à un dégagement de chaleur, auquel cas la lumière jouerait seulement le rôle d'un

agent propre à déterminer la réaction. La réaction, en un mot, est-elle endothermique ou exothermique?

« Pour répondre à cette question, il faut déterminer les quantités de chaleur mises en jeu :

1° Dans la dissolution du soufre octaédrique ;

2° Dans sa fusion ;

3° Dans la transformation du soufre octaédrique en soufre insoluble.

« *Chaleur de dissolution du soufre octaédrique.*—J'ai trouvé que la dissolution de 1 gramme de soufre, dans le sulfure de carbone, absorbe 12^{cal}, 8 (moyenne de dix déterminations, qui ne se sont pas écartées de la moyenne de plus de 1 calorie). Cette quantité est un peu plus faible lorsque le soufre est employé en grande quantité, par exemple lorsqu'il forme le quart du poids du dissolvant; mais la différence est trop petite pour y insister, car elle n'excède pas 1 calorie.

« *Chaleur de fusion du soufre octaédrique.*— M. Person a trouvé pour 1 gramme de soufre, 9^{cal},4.

« *Transformation du soufre octaédrique en soufre insoluble.*—J'ai cherché à déterminer une quantité de chaleur égale, celle qui est mise en jeu dans la transformation inverse. Vers 112 degrés, les divers soufres insolubles se changent en soufre ordinaire, avec un dégagement de chaleur capable de ramollir la masse et de la fondre partiellement : ce fait est établi par mes anciennes expériences (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LV, p. 213). Il en résulte que, vers la température de la fusion du soufre, la chaleur de transformation du soufre insoluble doit être voisine de la chaleur de fusion, mais un peu inférieure. Cependant ce résultat n'est pas applicable aux transformations opérées à la température ordinaire.

« Pour transformer à froid le soufre insoluble, il suffit, comme je vous l'ai dit, de le mettre en contact avec une dissolution d'hydrogène sulfuré : le soufre se mouille peu à peu, blanchit et tombe au fond de la liqueur, en prenant un aspect floconneux ; 1 partie d'hydrogène sulfuré transforme ainsi 20 à 30 parties de soufre, et même bien davantage. Le soufre est alors devenu complètement soluble dans le sulfure de carbone, dont l'évaporation reproduit du soufre octaédrique. Il est facile de vérifier que l'action de l'hydrogène sulfuré sur le soufre insoluble donne lieu à un léger dégagement de chaleur : mais l'action est trop lente pour se prêter à des mesures précises.

« On peut la rendre assez prompte pour qu'elle soit terminée au bout de trente à quarante minutes, en ajoutant à l'avance un dixième d'alcool à la solution d'hydrogène sulfuré. Par suite de cette addition, le soufre insoluble est mouillé tout d'abord, ce qui accélère le changement. Aucun autre changement chimique ne se produit d'ailleurs, comme je l'ai vérifié en comparant le poids du soufre dissous par le sulfure de carbone à la fin de l'expérience, avec celui du soufre insoluble employé au début.

« J'ai opéré la transformation du soufre insoluble (extrait de la fleur de soufre) dans un calorimètre de verre mince, contenant 500 grammes de liqueur hydrosulfurée et 21 grammes de soufre insoluble. Le calorimètre était placé dans

une double enceinte et entouré d'eau. Les substances employées avaient été amenées d'avance à des températures qui ne différaient entre elles et de celle de l'enceinte d'eau que de 3 à 4 centièmes de degré : précautions indispensables toutes les fois qu'il s'agit de mesurer des quantités de chaleur très petites et qui ne se dégagent que peu à peu. Le maximum a été atteint au bout de trente-cinq minutes : il répondait à une élévation de 0°,096. La correction du refroidissement s'élevait à $\frac{1}{11}$ environ de cette valeur ; elle a été déterminée empiriquement par une épreuve ultérieure faite sur le mélange lui-même quelques heures après, dans des conditions identiques. Ce refroidissement était si lent, que la température a baissé seulement de 1 quarantième de degré en trois heures et demie. Je crois utile de donner ces détails, à cause de l'extrême délicatesse de semblables déterminations. Tous calculs faits, le changement du soufre insoluble a dégagé, vers 18°,5, pour 1 gramme $+ 2^{cal},7$.

« Mais le soufre obtenu était-il idendique avec le soufre octaédrique ? Pour m'en assurer, j'ai introduit du sulfure de carbone dans le calorimètre, aussitôt après la transformation et sans séparer le soufre de la liqueur, j'ai déterminé la chaleur de dissolution. J'ai ainsi trouvé pour 1 gramme de soufre transformé, $- 15^{cal},4$.

« Ce nombre l'emporte d'un quart environ sur la chaleur de dissolution du soufre octaédrique. Cet excès s'est retrouvé constamment, et même avec une valeur plus grande, dans cinq déterminations : je donne ici celle qui m'inspire le plus de confiancce. La différence entre les chaleurs de dissolution n'est pas due à une action préalable, telle que l'imbibition du soufre, ou à quelque réaction propre de la solution hydrosulfurée précédente. En effet, j'ai déterminé, à deux reprises, la chaleur de dissolution du soufre octaédrique par le sulfure de carbone, en présence d'une dissolution hydrosulfurée identique, et j'ai trouvé pour 1 gramme de soufre $- 12^{cal},7$, chiffre identique avec $12^{cal},8$, trouvé avec le soufre octaédrique et le sulfure de carbone seul.

« Il résulte de ces faits que le soufre soluble obtenu par la transformation du soufre insoluble au contact de l'hydrogène sulfuré n'est pas identique avec le soufre octaédrique, circonstance qui n'a rien de surprenant pour quiconque aura vu l'aspect blanchâtre et floconneux du soufre transformé. Examiné au microscope, ce soufre conserve l'aspect utriculaire du soufre insoluble qui lui a donné naissance. Au bout de quelques heures, les utricules commencent à se hérisser de pointes cristallines, qui augmentent sans cesse. Toute la masse est changée en cristaux après quelques semaines. J'ai trouvé alors pour la chaleur de dissolution $- 13^{cal},1$, c'est-à-dire le même nombre sensiblement que pour le soufre octaédrique. Ainsi, le soufre transformé au contact de l'hydrogène sulfuré présente un état particulier, distinct du soufre octaédrique. Je désignerai cet état sous le nom de *soufre amorphe soluble*.

« Ce soufre, une fois dissous par le sulfure de carbone, ne peut plus en être séparé que sous la forme octaédrique. En admettant l'identité des dissolutions, on trouve que le *changement du soufre amorphe soluble en soufre octaédrique* répondrait à une absorption de. . . . . $- 2^{cal},6$, sensiblement égale

mais de signe contraire, à la chaleur dégagée lors du *changement du soufre insoluble en soufre amorphe soluble* (+ 2^{cal},7).

» Il en résulte que le *changement du soufre insoluble en soufre octaédrique* à la température de 18°,5, *répond à un phénomène thermique nul*, ou sensiblement.

» La chaleur mise en jeu dans ce changement va donc en diminuant, depuis 112 degrés jusqu'à la température ordinaire ; ce qui implique une chaleur spécifique du soufre insoluble un peu supérieure à celle du soufre octaédrique.

» Rappelons encore que le *changement du soufre prismatique en soufre octaédrique* dégage, d'après Mitscherlich, une quantité de chaleur très voisine des précédentes (+ 2 ^{cal}, 3). En passant du soufre prismatique au soufre amorphe soluble, il y aurait donc un dégagement de 5 calories environ.

» Il est maintenant facile de répondre aux questions signalées au début de cette exposition.

« 1° La transformation du soufre octaédrique dissous en soufre insoluble, sous l'influence directe de la lumière solaire, est accompagnée par un dégagement de chaleur, soit. . . . . + 12^{cal},8 par gramme ;

« 2° La transformation du soufre ordinaire, simplement fondu en soufre insoluble est également accompagnée par un dégagement de chaleur. Ce changement n'a pas lieu dans les conditions ordinaires ; mais il a lieu, comme je l'ai montré plus plus haut, sous l'influence de la lumière solaire. Il a lieu également, d'après mes anciennes expériences (*Annales de chimie et de physique*, 4° série, t. I, p. 392), lorsque le soufre fondu se solidifie au contact de l'acide sulfureux ou de l'acide nitrique.

« Dans la transformation du soufre, comme dans la plupart des réactions où elle intervient, la lumière joue donc simplement le rôle d'agent excitateur ; mais ce n'est pas elle qui effectue le travail proprement dit de la transformation.

« Vous voyez maintenant comment ces études sur le soufre nous conduisent à tout un ensemble de notions d'une haute importance sur le mécanisme des actions chimiques. Poussons maintenant plus loin et étudions les relations qui existent entre les états du soufre et ses combinaisons.

« Nous pouvons étudier ces relations sous divers points de vue, tels que le mode de formation chimique des divers soufres par la décomposition des combinaisons sulfuriques ;

« Leur aptitude à entrer en combinaison avec d'autres corps ;

« Enfin leurs transformations réciproques.

Formation chimique des divers soufres.

« 1° Le soufre octaédrique apparaît seul dans la décomposition des polysulfures par un acide (*Annales de chimie*, 3° série, t. XLIX, p. 449), pourvu que les polysulfures ne soient mélangés avec aucun composé oxygéné du soufre.

« 2° Un soufre insoluble, analogue à celui de la fleur de soufre, sinon même plus stable, se manifeste presque seul dans la décomposition ménagée du chlorure de soufre par l'eau. (Même mémoire, p. 452, *Bulletin de la Société philomathique*, pour 1858. séance du 3 avril, p. 35.

« 3° Un soufre analogue apparaît dans la décomposition rapide des composés thioniques par les acides concentrés.

« 4° Les hyposulfites (Même mémoire, p. 455 et *Annales de chimie*, 3e série, t. L, p. 376), décomposés par l'acide chlorhydrique concentré, fournissent un soufre particulier, d'abord huileux et soluble dans le sulfure de carbone ; puis il devient insoluble, sans se solidifier encore. Il passe bientôt à l'état mou, état que l'on observe le plus aisément, tant les deux premiers sont transitoires. Enfin, le soufre mou durcit en quelques heures et se change en un mélange de soufre octaédrique, prédominant, et de soufre insoluble : ce dernier est bien moins stable que les autres variétés signalées ci-dessus. La chaleur et le temps le ramènent bien plus vite à l'état cristallisé. Aussi, lorsqu'on opère la décomposition d'un hyposulfite d'une manière lente et par un acide étendu, on n'obtient que des traces de soufre insoluble.

« Il résulte de ces faits que les diverses combinaisons sulfurées fournissent des soufres doués de propriétés distinctes, pourvu qu'on opère la séparation du soufre dans des conditions ménagées.

« *Aptitude des divers soufres à entrer en combinaison.* — Réciproquement le soufre octaédrique et les soufres insolubles manifestent des différences très marquées, au point de vue de leur aptitude à entrer en combinaison. Dans certains cas, chacun de ces états se transforme en un autre, avant de contracter combinaison.

« Citons d'abord des exemples du premier phénomène, c'est-à-dire de l'aptitude inégale à entrer en réaction.

« Le soufre octaédrique se combine plus rapidement au mercure que le soufre insoluble (1), les deux soufres étant amenés à un état de cohésion comparable (2).

« Au contraire, le soufre insoluble est attaqué bien plus vite par les sulfites alcalins et par les agents oxydants (3).

« En général, chacun des soufres manifeste une aptitude plus grande à rentrer dans l'ordre des composés, qui est particulièrement propre à lui donner naissance.

« *La combinaison précédée par un changement d'état isomérique.* — Dans les cas où les différences que je signale ici ne peuvent pas être observés avec netteté, il arrive souvent, par compensation, que la combinaison est précédée par un changement correspondant dans l'état du soufre libre. Ces changements sont des plus décisifs dans la question que nous examinons.

« Soit, par exemple, le soufre cristallisable et le soufre insoluble : ils se dissolvent à peu près de la même manière dans les alcalis et dans les sulfures alcalins. Mais cette similitude de réaction est facile à expliquer, car elle résulte d'un changement préalable survenu dans l'état du soufre insoluble. En effet, prenons le soufre insoluble et mettons-le en contact avec la solution aqueuse ou

(1) Voyez Péan de Saint-Gilles, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLVIII, 398, 1859.

(2) La méthode par laquelle on peut obtenir les deux soufres dans un état de cohésion comparables est exposée, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LIV, p. 50, 1858.

(3) Voyez même recueil, mon mémoire, 3e série, t. XLIX, p. 442 ; Péan de Saint-Gilles, même recueil, 3e série, t. LIV, p. 49, 1858.

alcoolique d'un alcali ou d'un sulfure alcalin. Presque aussitôt, l'aspect du soufre change : avant de se combiner, et même à froid, le soufre insoluble se transforme en soufre octaédrique (ou plutôt en *soufre amorphe soluble*, voyez plus haut).

« De telle manière que l'on peut dire en réalité que ce n'est pas le soufre insoluble qui se combine avec le potassium, puisqu'il commence par perdre l'état de soufre insoluble et par prendre la forme du soufre octaédrique, avant de former un sulfure alcalin.

« Signalons maintenant des faits analogues, mais relatifs à la transformation inverse. Ils ne sont pas moins réels, quoique plus difficiles à mettre en évidence.

« Pour y réussir, il suffit de faire bouillir les deux soufres avec l'acide nitrique : tant que les deux corps conserveront l'état solide, nous verrons le soufre insoluble se dissoudre plus vite que le soufre octaédrique. Mais la différence cesse, si l'on opère à une température telle que le soufre entre en fusion : dans cette circonstance les deux soufres se comportent de la même manière, parce qu'ils sont ramenés à un état identique.

« Cependant, en examinant de plus près ce qui se passe alors, on peut y trouver la preuve de la transformation préalable du soufre octaédrique en soufre insoluble, au moment même de l'oxydation. En effet, lorsque le soufre a été ainsi fondu en présence de l'acide nitrique, laissons-le solidifier ; nous observerons que le globule devenu solide se trouve enveloppé par une pellicule de soufre insoluble. Toute la portion superficielle du globule, c'est-à-dire la partie qui se trouve en contact avec l'acide nitrique, demeure à l'état de soufre insoluble.

« Cette observation est indépendante de l'état primitif du soufre, mais elle est subordonnée à la présence de l'acide nitrique. Car si l'on réalise la fusion du soufre en présence de l'eau ou de la plupart des solutions salines, et en opérant dans un tube scellé, afin de conserver à l'eau son état liquide jusqu'à 115°, on observe alors que le globule fondu, puis solidifié à la suite du refroidissement du tube, ne renferme pas de soufre insoluble.

« Il résulte de ces faits que lorsque le soufre fondu est oxydé par l'acide nitrique, quel que soit son état primitif, on doit admettre que c'est toujours du soufre insoluble qui se combine avec l'oxygène.

« Il en résulte encore que le soufre isolé sous une influence oxydante peut être modifié par cette influence et amené à l'état de soufre insoluble.

« Ce sont là des faits très caractéristiques et analogues à ceux que présente l'histoire de l'ozone.

« *Corrélation entre les états de soufre et la nature de ses composés.* — C'est en me fondant sur un grand nombre d'observations de ce genre que j'ai été conduit à regarder comme probable la proposition suivante :

« Plusieurs des états moléculaires du soufre répondent à divers ordres de combinaisons, c'est-à-dire à des fonctions différentes.

« J'avais d'abord formulé cette généralisation, en regardant le soufre octaédrique comme répondant exactement à l'état électronégatif, c'est-à-dire aux com-

binaisons dans lesquelles le soufre joue le rôle de l'oxygène ; tandis que le soufre insoluble répondrait précisément à l'état électropositif, c'est-à-dire aux combinaisons dans lesquelles le soufre joue le rôle de l'hydrogène.

« Une signification aussi limitée, attribuée aux phénomènes multiples que présente l'histoire du soufre, me paraît actuellement douteuse. Mais, je regarde toujours comme très vraisemblable, que plusieurs des états divers du soufre libre correspondent à la nature de ses combinaisons.

« Tels sont notamment :

1° Le soufre extrait des polysulfures,

2° Le soufre extrait des hyposulfites,

3° Le soufre extrait du chlorure de soufre.

pourvu que la séparation du soufre sous ses divers états ait lieu dans les conditions les plus favorables, et sans en altérer l'état préexistant, au moment même où il se sépare de sa combinaison. »

ACIDE SULFUREUX.

L'acide sulfureux, résultant de la combustion du soufre à l'air, a dû se faire remarquer par son odeur particulière dès la plus haute antiquité ; mais les notions un peu précises sur sa nature sont relativement modernes.

Au XVIe siècle, Libavius donna le nom d'*esprit acide de soufre (spiritus sulfuris acidus)* à une solution aqueuse d'acide sulfureux gazeux, obtenue en brulant du soufre et faisant arriver le gaz résultant dans un récipient plein d'eau. Cette solution, comme on le sait, se convertit peu à peu en acide sulfurique. Libavius constata l'identité de l'acide ainsi formé avec celui qu'on retire par distillation du vitriol ou qu'on obtient en traitant le soufre par l'eau-forte.

Stahl considérait l'acide sulfureux comme de l'acide sulfurique phlogistiqué. Suivant sa théorie, le soufre est formé d'acide sulfurique et de phlogistique ; lorsqu'il perd complètement son phlogistique, il reste comme résidu de l'acide sulfurique ; mais si, par une cause quelconque, la totalité du phlogistique ne peut se dégager, la petite quantité de phlogistique non mise en liberté et combinée à l'acide sulfurique, fournit l'acide sulfureux.

Stahl indique deux procédés pour préparer l'acide sulfureux. Le premier consiste à faire brûler du soufre lentement ; comme la combustion est peu active, le phlogistique ne se consume pas entièrement et il en reste une portion unie à l'acide du soufre. Le second moyen consiste à distiller du vitriol de Mars (sulfate de fer) dans une cornue fêlée à laquelle on ajoute un récipient bien luté : il se forme alors de l'acide sulfurique, mais les charbons dégagent du phlogistique qui s'insinue par la fêlure de la cornue et va se combiner avec l'acide sulfurique, à mesure qu'il se dégage ; il le convertit ainsi en acide sulfureux.

L'acide sulfureux gazeux a été découvert, en 1774, par Priestley.

« Dès le moment où j'eus obtenu l'*acide marin* (acide chlorydrique) sous la forme d'air, il me vint en idée qu'il serait possible de présenter aussi les autres acides sous cette forme curieuse : c'est-à-dire dépouilllés de l'eau avec laquelle

ils avaient toujours été combinés et qui était nécessairement un grand obstacle à la découverte de leur nature et de leurs affinités réelles. Mais, outre que je n'étais pas chimiste par état, je demeurais à la campagne où je n'avais commerce avec aucune personne de cette profession, et je n'étais pas même assez en état d'expliquer ce qui me manquait. Ces raisons interrompirent plusieurs fois mes recherches sur ce sujet ....

« Quelque temps après, je me trouvai en France, avec lord Shelburne, chez M. Trudaine, à Montigny, où la magnificence éclairée qui distingue cet illustre académicien, a rassemblé toutes les machines de physique, toutes les commodités et tous les secours nécessaires pour les expériences et les recherches auxquelles les hôtes nombreux que sa bienveillance y attire, peuvent avoir envie de se livrer. Je rencontrai dans cette agréable retraite, le physicien et chimiste distingué, M. de Montigny, membre de l'Académie Royale des sciences. Je conversai avec lui sur le sujet en question, et il me proposa d'essayer de réduire l'huile de vitriol en vapeurs, en la faisant bouillir sur des charbons dans une fiole fêlée.

« L'évènement n'ayant pas répondu à notre attente, il proposa de la chauffer avec de l'huile de térébentine. Nous opérâmes en conséquence, et nous produisîmes bientôt une certaine quantité d'une espèce d'air renfermée par le mercure. Mais notre récipient ayant été renversé par la promptitude avec laquelle l'air s'éleva, nous n'en pûmes recueillir que le premier produit. Ce n'était presque autre chose que de l'air commun qui s'était trouvé sur la surface de la liqueur, et qui était un peu phlogistiqué, car il ne fut pas beaucoup affecté par un mélange d'air nitreux.

« Je n'eus pas occasion alors de répéter cette expérience, et je la perdis de vue jusqu'à mon retour en Angleterre, où je repris cette opération le 26 novembre 1774. Je commençai avec de l'huile d'olive: et à l'aide d'une sorte de vaisseaux de verre plus commodes que je m'étais procurés pour cette expérience et pour d'autres analogues, je trouvai très peu de difficulté à poursuivre mes recherches...

« Je commençai par employer environ un cinquième d'huile d'olive, ayant laissé dans la fiole un espace que je crus suffisant pour l'effervescence qui pourrait être occasionnée par la production de l'air; mais aussitôt que le vaisseau fut échauffé à un certain degré, la production de l'air fut excessivement rapide, et j'eus beau retirer la chandelle que j'y avais appliquée pour l'échauffer, l'effervescence continua d'augmenter au point que la capacité du tube n'étant pas suffisante pour donner passage à tout l'air produit, le bouchon de la fiole sauta, et tout ce qu'elle contenait fut enlevé par l'explosion.

« Après cela, je ne mis dans la fiole qu'une légère couche d'huile d'olive sur l'esprit de vitriol, et les phénomènes furent les mêmes que dans l'expérience précédente : avec cette différence, que le procédé fut plus maniable; car en appliquant ou retirant la chandelle, selon qu'il en était besoin, j'obtins la quantité d'air que je voulus ; et changeant pendant l'effervescence la fiole d'un vaisseau à un autre, j'en remplis plusieurs de cette nouvelle espèce d'air aussi facilement que j'avais coutume de faire avec l'air acide marin ; et tout le procédé était

aussi agréable et aussi curieux. En effet, cette manière de tirer de l'air de substances contenues dans de petites fioles, et de recevoir le produit dans le mercure, lorsqu'il est de nature à ne pouvoir pas être renfermé par l'eau, n'a jamais manqué de frapper toutes les personnes à qui je l'ai montrée...

« Avant qu'il s'élève de l'air du mélange d'une matière inflammable avec l'huile de vitriol, tout le mélange devient d'une couleur très noire, et une quantité de cet acide ainsi imprégné de phlogistique fournit plusieurs fois plus d'air qu'une égale quantité de l'esprit de sel le plus fort »,

Priestley essaya ensuite à préparer l'acide sulfureux en décomposant l'acide sulfurique par la chaleur seule. « Quoique je n'aie pas obtenu d'air de l'huile de vitriol par ce procédé, il y en eut de produit dans le même temps, d'une manière à laquelle je m'attendais peu, et qui me fit payer un peu cher la découverte qu'elle occasionna. Désespérant d'obtenir de l'air par une plus longue application des flambeaux, je les retirai ; mais avant que j'eusse dégagé la fiole du vaisseau qui contenait le mercure, il passa un peu de ce métal par le tube dans l'acide échauffé. A l'instant tout le vaisseau fut rempli d'une vapeur blanche épaisse ; il y eut une prodigieuse quantité d'air produit qui brisa le tube en mille pièces, et une partie de l'acide échauffé s'étant répandu sur ma main me brula si terriblement que j'en porte encore les marques. L'intérieur de la fiole fut incrusté d'une substance saline blanchâtre, et il en sortit une odeur extrêmement suffocante.

« Cet accident m'apprit ce qu'il est surprenant que je n'eusse pas soupçonné auparavant : savoir, que quelques métaux communiquent leur phlogistique à l'huile de vitriol échauffée, la convertissent par ce moyen en un air élastique permanent, et produisent ainsi le même effet que l'huile, le charbon ou toute autre substance inflammable.

« Bien loin d'être découragé par l'aventure désagréable dont je viens de parler, je mis le jour suivant un peu de mercure avec de l'huile de vitriol dans la fiole à bouchon de cristal tubulé ; et longtemps avant qu'elle fut échauffée au point de bouillir, il en sortit de l'air en abondance, lequel étant reçu dans un vaisseau rempli de mercure, parut être le véritable air acide vitriolique exactement semblable à celui que j'avais obtenu auparavant, capable d'être promptement absorbé par l'eau et d'éteindre une chandelle, de la même manière que l'autre l'avait fait. Il se forma un sel blanc. Mais ce qui me parut assez remarquable, c'est que l'huile de vitriol, qui dans toutes les expériences précédentes devenait noire avant de commencer à fournir de l'air, demeura sans couleur et transparente pendant tout ce procédé.

« Je répétai ensuite cette expérience avec plusieurs autres métaux, mais il y eut une variété considérable dans les résultats. »

Priestley, comme on vient de le voir, considérait l'acide sulfureux comme étant de l'acide sulfurique privé d'eau, c'est-à-dire comme de l'acide sulfurique anhydre.

Schéele indiqua un nouveau procédé pour préparer l'acide sulfureux : il consiste d'abord à préparer du sulfite de potasse en exposant au-dessus du soufre enflammé des morceaux de toile trempés préalablement dans une dissolution de

potasse, puis à mettre dans une cornue ces morceaux de toile avec de l'acide tartrique.

Ce fut Lavoisier qui, le premier, démontra la véritable constitution de l'acide sulfureux. « Il se forme, dit-il, dans la combustion du soufre deux acides très différents, suivant les circonstances de l'opération. Si la combustion est lente, le soufre ne prend qu'un premier degré d'oxygénation, et il se forme un acide dissoluble dans l'eau, et susceptible de demeurer dans l'état de fluide aériforme permanent, au degré habituel de température et de pression dans lequel nous vivons. Cet acide, qui est très suffocant, porte le nom de *gaz acide sulfureux*, lorsqu'il est dans l'état aériforme, et simplement celui d'*acide sulfureux*, lorsqu'il est combiné avec l'eau.

« Le soufre, par une combustion plus rapide, se sature complètement d'oxygène, et il en résulte un acide qui ne peut être maintenu dans l'état de gaz qu'à un degré de chaleur de beaucoup supérieur à celui de l'eau bouillante, et qui est susceptible de reprendre l'état liquide, par le simple refroidissement, au degré de pression dans lequel nous vivons. Cet acide, connu dans l'ancienne nomenclature sous le nom d'*acide vitriolique*, se nomme *acide sulfurique* dans la nouvelle. » *(De la décomposition de l'air par le soufre).*

Monge et Clouet liquéfièrent le gaz acide sulfureux en le faisant arriver, après l'avoir desséché, dans un vase maintenu à —10°.

En 1808, Gay-Lussac, dans son *Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres*, détermina la composition de l'acide sulfureux, en s'appuyant sur la loi qu'il énonçait dans son travail et sur la composition de l'acide sulfurique, qui, d'après Klaproth, Bucholtz et Richter, était, en poids, de 100 de soufre et de 138 d'oxygène. Si on admet, dit-il, que 100 de gaz sulfureux renferment 100 de gaz oxygène, et qu'il faut leur en ajouter encore 50 pour les convertir en acide sulfurique, on obtiendra pour les proportions de l'acide sulfureux :

100.00 soufre
92.00 oxygène

« En effet, si nous prenons le tiers de 138, nous obtenons 46, qu'il faut retrancher de 138 pour avoir la quantité d'oxygène combiné à 100 de soufre dans l'acide sulfureux :

$$138 - 46 = 92.$$

Les nombres trouvés par Gay-Lussac ne sont pas exacts, parce que la composition de l'acide sulfurique, sur laquelle il s'appuyait, était erronée. En poids, 100 de soufre se combinent à 150 d'oxygène pour former l'acide sulfurique ; si avec ces nouvelles données nous recommençons le calcul de Gay-Lussac, nous arrivons à la véritable composition de l'acide sulfureux :

$$\frac{350}{3} = 50 \qquad 150 - 50\ 100.$$

L'acide sulfureux est donc composé de :

Soufre........	100	ou	50
Oxygène......	100		50
	200		100

En 1811, Berzélius s'occupa à déterminer quantitativement la composition de l'acide sulfureux. « Vouloir déterminer, dit-il, la composition de l'acide sulfureux par des expériences directes, en brûlant le soufre, c'est encourir des difficultés presque insurmontables. Je choisis donc un sel sulfureux qui, à l'aide de l'acide nitrique, fut changé en sulfate.

« Le muriate de baryte neutralisée (chlorure de baryum) a été précipité par une solution de sulfite d'ammoniaque cristallisé. Le précipité a été ramassé sur un filtre et lavé avec de l'eau bouillante, aussi longtemps que ce qui passait par le filtre réagissait sur la solution d'argent. La masse a été pressée entre du papier buvard épais, et promptement desséchée sur une soucoupe dans un poêle chauffé. Quand une petite portion de ce sel a été dissoute dans l'acide muriatique, la solution ne s'en est point troublée. Elle ne contenait donc presque point de sulfate de baryte.

« *a.* — 3 gr. de ce sel ont été mis en digestion dans une cucurbite pesée avec l'acide nitrique, tant qu'il se développa quelque gaz nitreux, et la masse a été évaporée à siccité et rougie dans la cucurbite. Elle pesait 3 gr. 17. Dans le résidu il n'y eut point de trace d'excès de baryte.

« *b.* — 3 gr. du même sel ont été mêlés de 30 gr. d'oxyde de plomb jaune calciné, et chauffés dans une petite cornue à long col et bien bouchée. Le col de la cornue qui contenait l'eau de cristallisation du sel a été coupé et pesé. Le verre avait perdu après la calcination 0,0425 gr. de son poids. L'eau rassemblée n'avait point de goût.

« Le sulfite de baryte était donc composé de :

Baryte..........	209.22	69.74
Acide sulfureux..	86.53	28.84
Eau............	4.25	1.42
	300.00	100 00

« *c.* — 3 autres grammes de même sel ont été dissous dans l'acide nitrique, et l'effervescence étant finie, la solution filtrée a été éprouvée par le nitrate de baryte, pour savoir si elle contenait de l'acide sulfurique ; mais elle n'a rien précipité, comme aussi une autre partie n'en a point été troublée par l'acide sulfurique. La baryte se trouve donc combinée avec la même quantité de soufre dans le sulfite que dans le sulfate, c'est-à-dire 100 parties de baryte prennent 20,9 parties de soufre.....

« Si dans 3 gr. de sulfite de baryte il se trouvait 0.8653 gr. d'acide sulfurique, et si 3,17 gr. de sulfate de baryte présupposent une proportion de 0,4374 de soufre, les 0,4284 qui manquent doivent être de l'oxygène, et l'acide sulfureux est composé de :

Soufre.........	50.57	100.00
Oxygène.......	49.43	97.96
	100.00	197.96

Berzélius, en 1817, détermina de nouveau la composition de l'acide sulfureux, et trouva qu'il était formé de 100,07 de soufre et de 100 d'oxygène.

ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique était certainement connu des anciens chimistes. Vers le milieu du Xe siècle, Abou Bekr al Rhasés parle en termes obscurs et ambigus d'une huile obtenue par la distillation du sulfate de fer. Au XVe siècle, Basile Valentin décrit la préparation de l'acide sulfurique par la distillation du vitriol de Mars (sulfate de fer), et au moyen du soufre et de l'eau forte. « La quintessence, dit-il, sort du soufre minéral, si on le dissout dans l'eau-forte et que, par la distillation, on en sépare le dissolvant. On la digère dans un pélican avec de l'esprit de vin jusqu'à ce que l'essence s'en sépare, en restant au fond sous la forme d'huile, parce qu'elle est pesante. »

Au commencement du XVIIe siècle, Angelus Sala ayant reconnu qu'il se forme de l'acide sulfurique par la combustion du soufre sous des vases humides, on ne tarda pas à employer ce moyen dans les pharmacies, et, à cause de la forme des vases qui servaient dans cette opération, on donna à l'acide ainsi produit le le nom d'*huile* ou d'*esprit de soufre par la cloche*. On mettait dans une capsule en terre du soufre pulvérisé, on le faisait fondre et on portait le vaisseau dans une terrine en grès contenant une petite quantité d'eau chaude ; on posait la capsule sur une hausse en terre pour l'empêcher de toucher à l'eau et on allumait le soufre. On suspendait au-dessus du soufre enflammé une grande cloche de verre. L'acide sulfurique, qui prenait naissance dans cette opération, se dissolvait dans l'eau qui recouvrait les parois internes de la cloche et coulait ensuite dans la terrine. Lorsqu'on ne mettait pas d'eau chaude dans la terrine, laquelle est destinée à entretenir humides les parois de la cloche, on était obligé de n'opérer que par un temps humide. Lefèvre se contentait d'humecter les parois de la cloche. Lemery se servait d'un entonnoir en verre à cou allongé et d'un pouce de diamètre ; il regardait cet appareil comme plus avantageux, parce qu'il pouvait descendre l'entonnoir jusqu'à renfermer entièrement la capsule contenant le soufre enflammé sans l'éteindre, l'air se renouvelant par le col de l'entonnoir. Lemery prétend qu'il recueillait ainsi *une quantité assez raisonnable d'esprit* ; cependant son appareil était fort défectueux et devait donner lieu à des pertes considérables.

Lemery apporta un perfectionnement considérable à la préparation de l'acide sulfurique, en conseillant d'ajouter au soufre une certaine quantité de salpêtre. « Ayez, dit-il, un grand pot de grès long et large qui puisse contenir environ deux seaux d'eau avec son couvercle de la même terre, percé en différents endroits de quelques petits trous ; versez-y deux ou trois litres d'eau de fontaine, et mettez au milieu de l'eau un pot de grès long renversé, dont la moitié ou le tiers de la hauteur soit élevé sur l'eau.

« Faites un mélange de quatre livres de soufre en poudre et de quatre onces de salpêtre, remplissez de ce mélange une petite écuelle de grès, posez-la sur le pot renversé et mettez sur le soufre un fer à cheval que vous avez fait rougir au feu, la matière s'enflammera ; couvrez votre pot promptement, afin que la

vapeur ne trouvant pas d'issue pour sortir, tombe et se condense dans l'eau; quand vous sentirez avec la main que le couvercle se refroidira, c'est une marque que le fer ne touche plus au soufre ; découvrez le pot, remplissez l'écuelle du même mélange et posez dessus un autre fer à cheval que vous aurez fait rougir tout prêt, couvrez votre pot, et continuez ainsi jusqu'à ce que vous ayez employé toute votre matière.

« Quand les vaisseaux seront refroidis, il faut retirer l'écuelle et le pot renversé, puis filtrer la liqueur, et en faire consumer l'humidité jusqu'à ce que vous ayez une liqueur très acide; gardez-la dans une bouteille ; c'est l'esprit de soufre. »

Ce moyen de préparation fut introduit en Angleterre par Cornélius Drebbel. Ward établit sur ce principe une fabrique d'acide sulfurique à Richmond, près de Londres. Les ballons dans lesquels on opérait avaient une grande capacité, quelquefois celle de 300 litres. On les plaçait sur deux rangs dans un grand bain de sable, de manière que leurs cols fussent couchés horizontalement. Dans chaque col, où était placée une brique, un ouvrier disposait sur celle-ci une cuiller de fer rouge qu'il remplissait ensuite d'un mélange de soufre et de nitre; puis il bouchait aussitôt le col avec un tampon de bois et passait au ballon suivant, qu'il chargeait de même, faisant de la sorte le tour du bain de sable. Revenu au point de départ, il rechargeait successivement les ballons d'un nouveau mélange. Les vapeurs résultant de la combustion agissaient dans l'intérieur du ballon, et l'acide sulfurique produit se dissolvait dans l'eau, qu'on avait soin de mettre en certaine quantité avant l'opération dans chacun des ballons.

Ce procédé bien combiné dans son ensemble, exécuté par Ward sur une grande échelle, réduisit de beaucoup le prix de l'acide sulfurique, puisque de 32 fr. 70 le kilogramme, qu'on le vendait d'abord, il tomba bientôt à 6 fr. 20 (Girardin).

En 1746, Roebuck et Garbett remplacèrent les ballons de verre par des chambres de plomb, au centre desquelles on faisait rouler sur un chemin de fer un chariot supportant une large capsule plate en tôle, dans laquelle brûlait le mélange de soufre et de nitre. Le prix de l'acide sulfurique tomba alors à 40 ou 50 cent. C'est à partir de cette époque cet acide fut employé dans l'industrie.

« C'est en 1766, à Rouen, rue Pavée, au faubourg St-Sever, que fut établie la première fabrique où l'on fit usage des chambres de plomb (en France).

« Cette importation est due à Holker. En 1774, un des membres de l'Académie des sciences de Rouen, l'ingénieur de La Folie, conseilla un perfectionnement remarquable : l'injection de la vapeur d'eau pendant le cours de la combustion du soufre. Enfin, vers 1810, c'est encore à Rouen que fut imaginé le système de combustion continue qui, de prime abord, éleva cette industrie au niveau de la science. » (Girardin)

Un autre perfectionnement considérable fut apporté, en 1806, par Clément et Désormes, qui montrèrent que l'oxydation de l'acide sulfureux avait lieu, pour les 9/10es, aux dépens de l'oxygène de l'air, lorsque l'air est en excès, et que le salpêtre ne jouait qu'un rôle secondaire ; en partant de ce principe on réalisa

une économie considérable de nitre, en faisant passer un courant d'air continu dans la chambre. C'est là le premier pas dans la voie d'un système de combustion continue. Ce perfectionnement capital fut longtemps retardé par une foule de difficultés pratiques. On attribue à Jean Holker, petit- fils de l'importateur des chambres de plomb, l'honneur de l'avoir introduit dans l'industrie en 1811.

L'industrie de l'acide sulfurique ne s'est développée en Allemagne que tardivement; la première chambre de plomb a été établie à Ringkuhl, on ne sait pas exactement à quelle date. En 1820, le Dr Richard en établissait une à Postchappel. près de Dresde; faute d'ouvriers plombiers, il fut obligé de faire toutes ses soudures lui-même au fer à souder.

En 1817, Lonchamp proposa de remplacer le salpêtre par le nitrate de soude du Chili.

En 1834, on installa à Rouen la fabrication continue de l'acide au moyen de plusieurs grandes chambres communiquant les unes avec les autres. Le rendement fut de beaucoup supérieur, et la consommation du salpêtre considérablement diminuée.

Gay-Lussac, en 1835, installa à l'usine de Chauny le premier appareil qui porte son nom, et parvint ainsi à réduire dans une très forte proportion les pertes des produits nitreux.

C'est de 1837 environ que date la soudure autogène de plomb, au moyen du chalumeau oxyhydrique, de Desbassins de Richemont.

En 1861, dans une usine de Newcastle, Glover établi la tour de concentration, qui se répandit ensuite dans les fabriques d'Angleterre et du continent.

Jusqu'en 1838, l'acide sulfurique fut fabriqué au moyen du soufre provenant de Sicile. Mais à cette époque, le monopole du commerce d'exportation du soufre, qui antérieurement était libre, fut concédé par le gouvernement napolitain à la maison Tait et Cie de Marseille; le prix du soufre s'éleva immédiatement de 12 fr. 50 à 35 fr. les 100 kilogr. Cette hausse subite détermina les fabricants d'acide sulfurique à substituer les pyrites au soufre. Perret, en 1835, avait réussi à bruler les pyrites; d'autres suivirent son exemple, et l'emploi des pyrites, loin de disparaître avec le monopole du soufre, prit de jour en jour une plus grande extension. Aujourd'hui la majeure partie des usines fabriquent l'acide sulfurique au moyen des pyrites de fer.

On ignorait complètement qu'elles étaient les réactions qui se produisent dans la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb, quand Clément et Désormes publièrent, en 1806, un mémoire sur ce sujet.

« On a, disent-ils, diverses opinions sur l'utilité du nitrate de potasse dans la fabrication ordinaire de l'acide sulfurique; les uns croient que c'est la haute température que sa déflagration produit, qui détermine la formation de l'acide sulfurique : d'autres pensent que c'est au nitrate qu'est due la quantité d'oxygène nécessaire au complément de la combustion que l'air atmosphérique a commencé; quelques personnes ont encore supposé qu'il pouvait y avoir de l'eau décomposée, etc. ».

Après avoir combattu ces diverses opinions, Clément et Désormes continuent ainsi :

« Lorsqu'on observe attentivement brûler le mélange ordinaire du soufre, de nitrate de potasse et d'argile humectée, on remarque que l'acide nitrique n'est pas décomposée complètement, et que beaucoup de gaz acide nitreux rutilant passe dans la chambre de plomb avec l'acide sulfureux ; sa couleur le rend très visible, et c'est là un fait hors de doute.

« Voilà l'observation qui donne la clef de la vraie théorie, et c'est en suivant les conséquences qu'on trouve l'explication nette de la production de l'acide sulfurique.

« Nous sommes certains que de l'incendie s'exhale un mélange de gaz acide nitreux et acide sulfureux avec de l'eau en vapeur et de l'azote provenant de l'air atmosphérique ; nous pouvons encore y supposer une portion d'oxygène échappé à l'action du soufre : cette supposition, qui n'a rien que de très vraisemblable, est la seule chose sur laquelle on puisse avoir quelques doutes ; or, d'après une expérience faite dans cette vue, les deux gaz acides sulfureux et nitreux ne peuvent exister en contact, sans décomposition du second et conversion du premier en acide sulfurique ; c'est donc ce qui arrivera lors du passage du mélange gazeux dans la chambre de plomb. Déjà loin du foyer, ce mélange trouve une température plus basse, qui détermine la condensation d'une partie de la vapeur ; la pluie qui se forme, entraîne avec elle l'acide sulfurique produit, et offre un vide aux différentes substances qui restent ; celles-ci s'y précipitent en tourbillonnant, et s'offrent mille points de contact qui favorisent le jeu de leurs affinités.

« Après la première production d'acide sulfurique, il restait du gaz oxyde nitreux (bioxyde d'azote), de l'acide sulfureux et de l'air atmosphérique moins oxygéné ; l'oxyde nitreux se convertira nécessairement en acide, qui sera de nouveau décomposé, au profit d'une seconde portion d'acide sulfureux ; et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout cet acide, ou l'oxygène atmosphérique, ou tous deux, soient épuisés.

« Les premières productions d'acide sulfurique doivent être les plus abondantes et les plus rapides, parce que la condensation de la vapeur d'eau opère un grand mouvement dans le mélange des différents gaz, et que, d'ailleurs, l'abondance de l'oxygène et de l'acide sulfureux rend le contact plus probable ; tandis que, quand ils deviennent rares, l'azote, dont la quantité est la même, en rend le rapprochement plus difficile.

« Après la conversion de tout l'acide sulfureux en acide sulfurique, les substances restantes sont beaucoup d'azote, le gaz oxyde ou acide nitreux, s'il y avait d'abord, plus d'oxygène que celui exigé par l'acide sulfureux, et peut-être de l'oxygène excédant la saturation de ces deux acides.

« La chose importante à remarquer, c'est la base de l'acide nitrique, dont la quantité n'a pas dû varier, et qui doit être, après la production de tout l'acide sulfurique, aussi grande qu'à son dégagement du nitrate de potasse. Cette quantité d'oxyde ou acide nitreux est probablement un peu moindre que celle que ce nitrate peut produire, parce que, dans l'incendie, la température peut

s'élever trop haut, et qu'alors la décomposition d'une petite portion d'acide nitrique a lieu complètement. Nous disons une petite portion, parce que l'expérience a appris l'avantage d'entretenir la température fort basse par une humidité convenable.

« *Ainsi l'acide nitrique n'est que l'instrument de l'oxygénation complète du soufre; c'est sa base, le gaz nitreux, qui prend l'oxygène à l'air atmosphérique, pour l'offrir à l'acide sulfureux, dans un état qui lui convienne.*

« On voit que l'eau n'est pas immédiatement nécessaire à la production de l'acide sulfurique; seulement son mélange avec celui qui est fait, opère le dégagement du gaz nitreux qui a dû se combiner avec lui; ce gaz, ainsi rendu libre, va de nouveau chercher l'oxygène de l'air atmosphérique qui se trouve dans la capacité du récipient, pour en combiner encore avec de l'acide sulfureux......

« En mélangeant dans un vase transparent les différentes substances que nous avons regardées comme essentielles à l'opération, nous pouvons voir si la succession des combinaisons est telle que nous l'avons conçue; c'est ce qui se vérifie, en mettant dans un ballon de verre du gaz acide sulfureux, de l'air et du gaz oxyde nitreux en petite quantité, par exemple $^1/_{20}$ du poids de l'acide sulfureux; on voit l'oxyde rougir, s'étendre dans tout l'espace; puis des fumées blanches comme des nuages roulent au travers du ballon, et se déposent sur les parois en cristaux brillants et étoilés. La clarté succède à ces tourbillons épais d'acide sulfurique; et si à ce moment on ajoute un peu d'eau, les cristaux d'acide se fondent avec grande chaleur, et le gaz oxyde nitreux redevient libre, se change de nouveau en acide rutilant, et les mêmes phénomènes recommencent jusqu'à ce que tout l'oxygène atmosphérique soit employé, ou tout l'acide sulfureux brûlé. »

Clément et Désormes considéraient donc les *cristaux des chambres de plomb* comme formés d'acide sulfurique et de bioxyde d'azote, et leur faisaient jouer, dans la préparation de l'acide sulfurique, un rôle capital. Les équations suivantes représentent la théorie de la formation de l'acide sulfurique, d'après Clément et Désormes :

$$2SO^2 + 2AzO^4 + HO = 2SO^3.AzO^3.HO + AzO^3$$
$$\text{(\textit{cristaux})}$$
$$2SO^3.AzO^3.HO + HO = 2\,(SO^3.HO) + AzO^3$$
$$2AzO^3 + 2O = 2AzO^4.$$

En 1812, H. Davy démontra que la vapeur d'eau était indispensable à la production de l'acide sulfurique. A sec, les gaz nitreux et sulfureux ne réagissent pas l'un sur l'autre, mais la moindre quantité d'eau détermine la formation des cristaux signalés par Clément et Désormes. Il en concluait que cette combinaison était un produit intermédiaire nécessaire à la formation de l'acide sulfurique.

Gay-Lussac, en 1816, décomposa ces cristaux par une petite quantité d'eau dans une atmosphère d'acide carbonique, et constata la formation de vapeurs rouges, fait inconciliable avec l'hypothèse précédente; il en conclut que ces cristaux renferment de l'acide sulfurique uni à de l'acide azoteux. La consé-

quence était nécessaire, puisqu'on ne connaissait alors que cet acide entre le bioxyde d'azote et l'acide azotique. On le croyait d'ailleurs identique avec les vapeurs rouges provenant de la distillation de l'azotate de plomb sec ; et ces vapeurs, mises en contact avec de l'acide sulfurique, donnèrent des cristaux, preuve convaincante en apparence de la justesse des vues de Gay-Lussac. Mais peu de temps après, Dulong établit une distinction parfaitement nette entre l'acide azoteux et l'acide hypoazotique ; il fallut donc opter entre eux, et considérer les cristaux comme contenant l'un ou l'autre. L'expérience de Gay-Lussac fit généralement admettre qu'ils contenaient de l'acide hypoazotique. Plus tard, Henry analysa ces cristaux, et trouva pour leur composition :

Acide sulfurique sec.	68,800
Acide azoteux.	13,073
Eau	18,927

Il fut ainsi conduit à les représenter par la formule :

$$Az^2O^3.5SO^3 + 5H^2O.$$

Un peu plus tard Berzélius, dans son *Traité de chimie*, et Bussy, dans une note inséré dans le *Journal de Pharmacie* (1830), appuyèrent les résultats de l'analyse de Henry quant à la nature des corps composants ; d'une part, en montrant que l'acide sulfurique absorbait sans résidu un mélange de bioxyde d'azote et d'oxygène fait dans les proportions convenables pour constituer de l'acide azoteux, et laissait un résidu lorsque les proportions étaient différentes ; et, d'autre part, en faisant remarquer que l'acide hypoazotique liquide, introduit dans une éprouvette pleine d'acide sulfurique concentré, est décomposé en acide azoteux qui est absorbé, et en acide azotique qui répand des fumées blanches et piquantes.

Gautier de Claubry (1830) analysa de nouveau les cristaux, et trouva qu'ils étaient composés de :

Acide sulfurique anhydre . .	5 proportions
Acide azoteux	2 »
Eau.	4 »

En 1840, de la Provostaye montra que ces cristaux peuvent prendre naissance au moyen des acides hypoazotique et sulfureux secs, sous l'influence d'une pression considérable ; il trouva pour leur composition :

Soufre . . .	27,18
Azote. . . .	11,79
Oxygène . .	61,03
	100,00

Ce qui correspond à la formule : S^2AzO^9.

M. Péligot, en 1844, proposa une nouvelle théorie de la fabrication de l'acide sulfurique dans une note lue à l'Académie des sciences (26 août).

« La production de l'acide sulfurique, dit-il, paraît être tout à fait indépendante de l'existence et, conséquemment, de la nature des *cristaux des chambres de plomb*.

« Il résulte, en effet, de l'observation journalière et du témoignage unanime des fabricants d'acide sulfurique, que ces cristaux, auxquels les chimistes attribuent la production de cet acide, ne se forment jamais dans leurs appareils quand ils fonctionnent avec régularité ; ils ne sont qu'un accident de leur fabrication, accident très rare aujourd'hui, par suite des perfectionnements qu'elle a reçus.

« Ces résultats constants de l'opération manufacturière ont sans doute conduit M. Berzélius à interpréter d'une autre manière les phénomènes qui se passent dans les chambres de plomb. « Lorsque le gaz oxyde nitrique entrent en con-
« tact avec l'air, dit le célèbre chimiste suédois, il se convertit aux dépens de
« celui-ci en acide nitreux, qui, combiné avec l'humidité de l'air, produit des
« vapeurs d'acide nitreux aqueux. Le gaz acide sulfureux enlève à l'acide ni-
« treux, et l'oxygène dont il a besoin pour passer à l'état d'acide sulfurique, et
« l'eau nécessaire pour convertir celui-ci en acide sulfurique aqueux et se con-
« denser ; quant à l'acide nitreux il repasse à l'état de gaz oxyde nitrique, qui
« exerce ensuite la même action sur de nouvelles quantités de gaz acide sulfu-
« reux et d'air humide ».

« M. Mistcherlich adopte à peu près la même théorie, il admet que le deu-
« toxyde d'azote, en se combinant avec l'oxygène de l'air, produit de l'acide
« nitreux, qui cède l'oxygène acquis à l'acide sulfureux pour former de l'acide
« sulfurique. »

« Les opinions de MM. Berzélius et Mistcherlich, tirées d'ouvrages dont la publication est déjà ancienne, ont été probablement modifiées par les travaux récents qui ont été faits sur ce sujet : il n'est plus possible d'admettre aujourd'hui l'existence de l'acide nitreux aqueux ; j'ai démontré, en outre, dans un travail précédent, que le bioxyde d'azote se transforme en acide hypoazotique (AzO^4) par son contact avec l'oxygène atmosphérique, et non pas en acide nitreux (AzO^3), ainsi que le supposent ces théories. On sait enfin que l'acide sulfureux n'a d'action sur l'acide hypoazotique que sous l'influence d'une forte pression.

« La théorie que je vais exposer me semble expliquer d'une manière simple et satisfaisante tous les phénomènes qui se passent réellement dans la fabrication de l'acide sulfurique ; elle repose sur les faits suivants :

1° L'acide sulfureux décompose l'acide azotique ; le premier se transforme en acide sulfurique, et le second en acide hypoazotique ;

2° L'eau change ce dernier acide en acide azotique et en acide azoteux ;

3° L'acide azoteux, sous l'influence d'une quantité d'eau plus grande, devient à son tour de l'acide azotique et du bioxyde d'azote ;

4° Ce gaz, en contact avec l'air atmosphérique, reproduit de l'acide hypoazotique que l'eau transforme en acide azoteux et en acide azotique. L'acide sulfureux agit *d'une manière incessante et exclusive* sur l'acide azotique constamment régénéré dans ces différentes phases de l'opération.

« Ces réactions excluent l'intervention d'aucun composé cristallisé ; elles sont représentées par les formules suivantes :

$$AzO^5,Aq + SO^2 = SO^3,Aq + AzO^4$$
$$2AzO^4 + Aq = AzO^3 + AzO^5,Aq$$
$$3\ AzO^3 + Aq = 2\ AzO^2 + AzO^5,\ Aq$$
$$AzO^2 + 2O = AzO^4..,\ \text{etc.}$$

« Les faits principaux qui servent de base à cette théorie sont établis par des expériences suffisamment précises pour qu'il soit superflu de les soumettre à de nouvelles épreuves ; j'ai cru néanmoins qu'il était utile d'étudier avec soin l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azotique à différents degrés de concentration et à différentes températures, et de fixer les limites auxquelles elle cesse de se manifester.

« L'appareil dont je me suis servi consiste en un matras contenant du cuivre et de l'acide sulfurique, pour la production du gaz sulfureux, et en deux appareils à boules de Liebig : le premier servant au lavage du gaz, l'autre renfermant l'acide azotique soumis à l'expérience.

« L'acide azotique contenant le moins d'eau possible, celui dont la densité est représenté par 1,51, est converti, par l'acide sulfureux sec, en une masse de cristaux qui sont probablement identiques avec ceux qui ont été produits et étudiés par M. de la Provostaye. Ce fait ne touche en rien la théorie de la fabrication, puisque l'acide dont on fait usage est toujours à un degré de concentration beaucoup moindre.

« L'acide azotique du commerce et celui qui marque de 24 à 28 degrés au pèse acide, et qui contient de 27 à 34 d'acide anhydre pour 100 parties, est décomposé très énergiquement par l'acide sulfureux; des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique se forment immédiatement dans la première boule de l'appareil de Liebig et colorent le liquide en vert ; la température s'élève beaucoup pendant toute la durée de l'action qui se manifeste de proche en proche, l'acide sulfureux étant absorbé en totalité tant que tout l'acide azotique n'a pas été employé à sa transformation en acide sulfurique ; aussi remarque-t-on une coloration différente dans chaque boule. A mesure que l'action qui se produit dans la première diminue, la couleur verte du liquide qu'elle contient s'affaiblit, en même temps que celui de la seconde augmente en intensité : chaque boule prend alternativement une teinte verte foncée ; le liquide devient ensuite d'un vert plus pâle, puis, d'un jaune orangé. Quand l'acide azotique est entièrement détruit, il redevient incolore.

« Quand l'acide azotique est étendu d'une quantité d'eau plus considérable, on obtient la coloration en bleu indigo pur qui résulte de la dissolution de l'acide azoteux dans l'acide azotique faible et qui se forme, comme on sait, par l'action même du bioxyde d'azote sur l'acide azotique étendu d'eau.

« Lorsque l'expérience est terminée, et que l'acide sulfureux cesse d'être absorbé, on reconnaît, en employant les méthodes très délicates qui constatent la présence des moindres traces d'acide azotique, que le liquide qui est resté dans les boules est de l'acide sulfurique hydraté, tenant en dissolution un excès d'acide sulfureux; il est absolument privé d'acide azotique ou de tout autre composé de l'azote. En mettant, en effet, le liquide en contact avec une dissolution

incolore de sulfate de protoxyde de fer dans l'acide sulfurique concentré, et en opérant avec les précautions usitées pour que la température ne s'élève pas, aucune coloration en brun, en rouge ou en rose ne se manifeste ; la moindre trace d'acide azotique ajouté à ce liquide produit, au contraire, la coloration en rose.

« On remarque, d'ailleurs, que le contact de l'acide sulfureux sur l'acide azotique détermine constamment la formation de vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique dès le commencement de l'opération, et sans l'intervention de l'oxygène atmosphérique ; cela résulte de l'action même de l'acide sulfureux sur l'acide azotique ; plus tard, quand le gaz sulfureux agit sur le liquide vert ou jaune, qui résulte de cette première phase, les vapeurs rouges disparaissent en grande partie, car le produit qui se forme est du bioxyde d'azote.

« Il était essentiel de contrôler l'exactitude des phénomènes successifs que je viens de décrire, et leur application à la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, en constatant que tout l'acide azotique, soumis à l'action de l'acide sulfureux en excès, se dégage finalement sous cette forme de bioxyde d'azote, quand l'oxygène atmosphérique n'intervient pas dans l'opération. Il suffit, pour constater ce résultat, de recueillir sous l'eau le gaz qui se dégage après que l'opération a déjà marché pendant un certain temps. L'examen de ce gaz m'a prouvé qu'il consiste en bioxyde d'azote *entièrement pur*, absorbable, sans aucun résidu, par les sels de protoxyde de fer. »

M. Péligot constate lui-même, à la fin de son mémoire, que si l'acide azotique concentré est facilement décomposé par l'acide sulfureux, il n'en est pas de même de l'acide azotique étendu à moins qu'on ne fasse intervenir une température de 60 à 80°, c'est-à-dire qu'on ne se mette en dehors des conditions de bonne marche des chambres. Or, dans les chambres, l'acide azotique se trouve forcément très-étendu.

La théorie de M. Péligot a été attaquée par Weber ; les expériences de celui-ci faites en grand, dans les années 1866 et 1867, contredisent la théorie du savant français.

Weber a montré que si l'on fait absorber de l'acide hypoazotique par de l'eau, il ne se forme pas uniquement du bioxyde d'azote et de l'acide nitrique, mais qu'il y a aussi production d'acide azoteux, puisque le liquide décompose l'iodure de potassium en mettant l'iode en liberté. Or ni le bioxyde d'azote, ni l'acide hypoazotique, ni l'acide azotique ne jouissent de cette propriété. Cette solution d'acide azoteux peut supporter des températures supérieures à 60° sans se décomposer complètement, car elle met encore l'iode de l'iodure de potassium en liberté, quand on la chauffe presque à l'ébullition.

L'eau chargée d'acide azoteux transforme presque instantanément l'acide sulfureux en acide sulfurique ; tandis que si l'on traite de l'acide azotique étendu (solution à 3 p. 100), il n'y a pas de réaction à froid, et à 40° il ne se forme que des traces insignifiantes d'acide sulfurique.

L'acide azotique plus concentré, lorsqu'il est pur, n'exerce encore qu'une action peu sensible, à la température ordinaire, sur l'acide sulfureux, tandis que si l'on étend, même de beaucoup d'eau, l'acide azotique fumant qui contient de l'acide azoteux, l'oxydation est énergique.

D'après Weber, l'acide azoteux doit donc être considéré comme le principal agent d'oxydation de l'acide sulfureux dans les chambres de plomb.

Il faut encore considérer ce qui se passe lorsque l'acide sulfurique est en présence des acides azoteux ou hypoazotique. Suivant son degré de dilution, il se produit soit une dissolution de ces corps, soit de l'acide azoto-sulfurique. A la densité habituelle de l'acide des chambres, ces dissolutions sont facilement réduites par l'acide sulfureux, avec formation d'acide sulfurique et de bioxyde d'azote; il est peu probable, que, dans ce cas, l'eau intervienne pour former de l'acide azotique, car celui-ci serait plus difficilement réduit que la solution dans laquelle il aurait pris naissance.

Quand le degré de l'acide des chambres s'élève, celui-ci peut retenir en dissolution des cristaux azoto-sulfuriques, et ces solutions d'une haute densité sont très difficilement réduites par l'acide sulfureux.

Lorsque les chambres contiennent un acide trop dilué, on peut y trouver de l'acide azotique, mais celui-ci disparaît dès que le liquide se concentre.

En résumé, d'après Weber, les réactions suivantes se passent dans les chambres : l'acide sulfureux est oxydé essentiellement par l'oxygène de l'acide azoteux qui se transforme en bioxyde d'azote, mais cette oxydation n'a lieu que lorsque l'acide azoteux se trouve dissous dans de l'eau ou de l'acide sulfurique étendu ; cette dissolution se forme directement, ou prend naissance lors de la décomposition de l'acide hypoazotique. Dans ce dernier cas, il se produit de l'acide azotique qui se dissout dans l'acide sulfurique et n'est réduit que plus lentement par l'acide sulfureux. On entend ici par dissolution d'acide azoteux, le mélange de ce gaz avec l'eau et l'acide sulfurique à l'état de vapeur ou de brouillard, et non pas uniquement la dissolution dans l'acide de la cuvette.

Les équations suivantes représentent l'hypothèse de Berzélius ainsi développée par Weber :

Réactions principales :

$$SO^2 + AzO^3 + HO = SO^3.HO + AzO^2$$
$$AzO^2 + O = AzO^3$$

Réactions accessoires :

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4$$
$$2AzO^4 + 2HO = AzO^3.HO + AzO^5.HO$$
$$2(AzO^5.HO) + 5SO^2 + 3HO = 5(SO^3.HO) + AzO^3 + AzO$$

Composition. — C'est Lavoisier qui a fait connaître la nature de l'acide sulfurique. Berthollet, Klaproth, Gay-Lussac, Berzélius, ensuite, s'occupèrent à déterminer sa composition quantitative.

Acide sulfurique de Nordhausen et acide sulfurique anhydre.

« M. Meyer, dans ses *Essais de chimie sur la chaux vive*, dit Macquer, parle d'une huile de vitriol fumante de Nordhaus, que nous ne connaissons pas ici. Suivant ce chimiste, qui a fait plusieurs expériences de cette huile de vitriol fumante, et qui l'a comparé avec l'huile de vitriol d'Angleterre qui ne fume

point, la première, quoique très forte, contient cependant un peu moins d'acide que la seconde, ce que M. Meyer a déterminé par la quantité d'alcali qu'il a été obligé d'employer pour la saturation de l'une et de l'autre.

« Le même chimiste a distillé à une chaleur très douce cette huile de vitriol fumante : il a passé beaucoup de vapeur dans le récipient, et il s'y est cristallisé, surtout par un temps froid, un acide vitriolique qui fumait beaucoup dès qu'il prenait l'air, et se réduisait en liqueur ; mais ce qui restait dans la cornue, et ne pouvait distiller qu'à une chaleur plus forte, était de l'huile de vitriol ordinaire non fumante.

« M. Meyer a constaté aussi, qu'en affaiblissant avec de l'eau l'huile de vitriol fumante, et la soumettant à la concentration, elle ne fumait plus, et se comportait comme l'acide vitriolique ordinaire. »

D'autres chimistes allemands, Weigel, Goettling, Weber, Crell, etc. étudièrent également l'acide de Nordhausen, et obtinrent par sa distillation des cristaux blancs qui se déposaient sur les parois du récipient.

Mais Lemery avait déjà obtenu ces cristaux dont parle Meyer.

« Il m'est une fois arrivé, dit-il dans son *Traité de chimie*, qu'ayant mis dans mon fourneau une cornue, dont les deux tiers étaient pleins de vitriol d'Allemagne desséché, pour en tirer les esprits ; je fis distiller en premier lieu le flegme et l'esprit sulfureux, lesquels je retirai de mon ballon ; je le radaptai ensuite, et par un grand feu continué pendant trois jours et trois nuits, je fis distiller l'esprit acide en la manière accoutumée : quand les vaisseaux furent refroidis, je fus bien étonné de ne trouver dans mon ballon qu'une masse de sel ou d'huile de vitriol congelée. Ce sel était si caustique et si brûlant, que quand le moindre petit morceau touchait à la main, on sentait d'abord une cuisson insupportable, et l'on était contraint de mettre promptement la main à l'eau ; il fumait toujours, et quand on en jettait dans de l'eau, il se faisait le même bruit que si l'on y eût jeté un charbon allumé ; il échauffait même l'eau considérablement, et plus que l'huile de vitriol ordinaire...

« Il m'est arrivé une autre fois qu'ayant fait rectifier l'esprit de vitriol pour le séparer d'avec l'huile par l'alambic, une partie de l'esprit distillé s'était converti dans le matras ou récipient en beaux cristaux fort blancs et transparents qui avaient la même âcreté et la même force que la masse dont je viens de parler. »

En 1738, Hellot prépara également par la distillation du sulfate de fer, préablement calciné au rouge, l'acide sulfurique anhydre. Ayant mis dans une cornue de terre 6 livres de ce vitriol, et chauffé pendant quatre jours sans interruption, il trouva dans les vaisseaux qui servaient de récipients de l'acide anhydre sous forme de cristaux noirs, c'est-à-dire impur.

Il avertit de la difficulté de retirer cet acide des récipients, parce qu'aussitôt qu'il est en contact avec l'air, il donne des vapeurs épaisses et suffocantes ; il doit être renfermé promptement dans des flacons bouchant bien, car sans cette précaution il se résout en liqueur.

L'acide sulfurique anhydre fut nommé *huile de vitriol glaciale*.

De Morveau, qui répéta un peu plus tard l'expérience précédente, obtint « des

cristaux blancs, transparents, tous figurés régulièrement en tables carrées, dont quelques-uns avaient plus de deux lignes de largeur, et environ une demi-ligne d'épaisseur. »

« Mais quelle est la nature de l'acide vitriolique fumant ? Je réponds, dit Morveau, que c'est tout simplement de l'acide ordinaire cristallisé par la privation de l'eau surabondante à son état salin. Si on ne l'obtient que par la distillation du vitriol de Mars, c'est que l'on ne connaît, jusqu'à ce jour, aucun autre moyen qui soit également approprié à l'objet de lui enlever cette eau superflue. En effet, lorsqu'on traite à la cornue l'acide seul, pour le déflegmer en faisant monter l'eau, il y a un degré de concentration que l'on ne peut pas dépasser, c'est celui où la chaleur devient assez considérable pour faire monter l'acide lui-même avec l'eau. Mais ici tout se passe différemment ; l'acide enchaîné par son affinité avec la terre métallique laisse aller d'abord toute son eau surabondante : quand il en est une fois privé, il ne s'agit plus que de donner un degré de chaleur capable de décider sa volatilité, malgré la force qui le fait adhérer à la chaux martiale ; alors il s'élève en vapeurs. A mesure que cette chaleur, qui le tenait en état de gaz, se dissipe, il se condense sous forme de liqueur, parce qu'il a encore la quantité de chaleur nécessaire à sa fluidité saline : un degré de refroidissement de plus, il est converti en cristaux solides.

« La propriété fumante qui caractérise cet acide s'explique bien naturellement dans ce système, par l'avidité avec laquelle il reprend un principe dont on n'est parvenu à le séparer qu'avec tant de peine. »

Bussy, en 1824, fit de nouvelles recherches sur l'acide sulfurique de Saxe.

« L'acide connu sous le nom d'huile de vitriol de Saxe, dit-il, est l'acide tel qu'on l'obtenait dans l'origine par la distillation du sulfate de fer. Ce procédé fut même le seul employé pendant longtemps pour se procurer l'acide sulfurique ; mais dès qu'on eût appris à préparer cet acide par la combustion du soufre dans des chambres de plomb, la supériorité du nouveau procédé sur l'ancien fût telle qu'on perdit peu à peu le souvenir de ce dernier, et qu'il n'est plus pratiqué maintenant que dans quelques pays où la nature des localités permet de l'employer avantageusement. Cependant cet acide jouissant de quelques propriétés particulières, précieuses pour certains arts, il devenait utile de rechercher les moyens de pouvoir le préparer et d'étudier de nouveau ses propriétés.....

« Cet acide, tel qu'il existe dans le commerce, est coloré en brun, d'une densité variable, mais peu différente de celle de l'acide sulfurique ordinaire, ayant une odeur d'acide sulfureux très prononcée, et répandant à l'air des vapeurs blanches très suffocantes.

« Si on l'expose à l'action de la chaleur, il entre en ébullition à la température de 40 à 50°. Peu à peu une partie s'évapore sous forme de vapeurs très épaisses, et, au bout de quelques instants d'un feu soutenu, le liquide cesse de bouillir, à moins qu'on n'élève considérablement la température : il a alors perdu sa couleur brune, et, dans cet état, il est en tout semblable à l'acide sulfurique ordinaire.

« Or, puisque, par la simple application de la chaleur, on convertit cet acide

en acide sulfurique ordinaire, il est naturel de supposer qu'il doit ses propriétés particulières à la substance qu'on en sépare par une chaleur modérée.

« Pour isoler cette substance, j'ai introduit dans une cornue de verre tubulée et bouchée à l'émeri une certaine quantité d'acide sulfurique de Nordhausen. Le bec de la cornue avait été premièrement tiré très longuement à la lampe et effilé par le bout ; je l'avais ensuite engagé dans un tube long et étroit, bouché à l'une de ses extrémités et servant de récipient. Cette disposition d'appareil est nécessaire, parce que, d'une part, l'on ne peut employer de bouchons ni aucune espèce de lut pour fermer les vases, et qu'ensuite il est nécessaire de garantir autant que possible le produit du contact de l'air atmosphérique.

« Le tout étant ainsi disposé, j'entourai le tube de glace à zéro, et je commençai à chauffer, d'abord légèrement, en élevant graduellement la température. Le liquide entra bientôt en ébullition ; le récipient se remplit d'abord d'une vapeur blanche, qui ne tarda pas à se condenser en une masse solide. Lorsque j'en eus recueilli une suffisante quantité, j'enlevai le récipient, et je reconnus à la matière qu'il renfermait les propriétés suivantes :

« Elle est opaque, blanche, solide, difficile à couper, se répandant en vapeur à la température ordinaire ; abandonnée au contact de l'air, elle en attire l'humidité, et se résout peu à peu en un liquide dense, semblable à l'acide sulfurique ; mise en contact avec les substances végétales, telles que le papier, le bois, elle les charbonne sur le champ ; enfin lorsqu'on la projette par parties dans l'eau, elle fait entendre un sifflement très fort, l'eau devient acide et présente tous les caractères de l'acide sulfurique ordinaire étendu d'eau. »

Bussy s'assura que cette substance n'était autre chose que de l'acide sulfurique anhydre.

« L'on doit donc considérer l'acide sulfurique de Nordhausen comme de l'acide sulfurique ordinaire tenant en dissolution une certaine quantité d'acide anhydre, à laquelle il doit ses propriétés particulières. L'odeur sulfureuse et la couleur brune qu'il affecte ordinairement ne lui sont point essentielles : la première lui vient d'une petite quantité d'acide sulfureux qu'il tient en dissolution et qui provient du procédé même que l'on suit pour le préparer, mais qui n'influe pas sur ses propriétés ; la deuxième est tout à fait accidentelle, et résulte des substances végétales ou animales que l'acide décompose et dissout en partie. »

ACIDE PERSULFURIQUE.

L'acide persulfurique a été découvert, en 1878, par M. Berthelot, en soumettant à l'électrolyse, dans son appareil à tubes concentriques, un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène soigneusement desséchés :

$$2SO^2 + O^3 = S^2O^7.$$

« Au bout de huit à dix heures, dit M. Berthelot, les surfaces de l'espace annulaire sont recouvertes par des gouttelettes d'un liquide épais et adhérent.

Parfois même ce liquide s'étale sur la surface du verre, en une couche mince et irisée. Le tout, exposé à une température voisine de zéro, ne tarde pas à cristalliser, tantôt en cristaux grenus et indistincts, tantôt en aiguilles transparentes, minces et flexibles, longues de plusieurs centimètres, et d'une largeur sensible, dont les unes traversent tout le tube, tandis que les autres demeurent fixées aux parois et assemblées en houppes brillantes.

« L'aspect général de la substance rappelle l'acide sulfurique anhydre. Cependant ce dernier se distingue parce qu'il est d'ordinaire opaque et formé d'aiguilles bien plus fines, moins longues et moins lamelleuses.

« Les belles aiguilles que je viens de décrire et que j'ai obtenues à plusieurs reprises ne se montrent pas toujours, l'acide persulfurique conservant souvent l'état liquide ou confusément cristallin. »

Les propriétés de l'acide persulfurique ont été étudiées par M. Berthelot.

SÉRIE THIONIQUE.

Acide dithionique ou hyposulfurique. — Cet acide a été découvert, en 1819, par Welter et Gay-Lussac. Lorsque Welter dirigeait une manufacture de blanchiment, il essayait avec l'acide sulfureux l'oxyde de manganèse qu'il employait à la préparation du chlore et il avait remarqué, contre l'opinion reçue, qu'il se formait un bisulfite neutre, qu'il crut être à base de peroxyde. Il communiqua ce fait à Gay-Lussac, et se réunit à lui, dans son laboratoire à la direction des poudres, pour étudier ce fait.

« L'acide qui sera l'objet de ce mémoire, disent Welter et Gay-Lussac, se place, par la proportion de ses éléments, entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique ; mais il s'en éloigne beaucoup par ses propriétés et par le mode de sa composition, qui ne ressemble à celui d'aucun autre acide. Nous le désignerons provisoirement par le nom d'*acide hyposulfurique*, par analogie avec l'acide hyposulfureux, pour rappeler qu'il contient moins d'oxygène que l'acide sulfurique, et plus que l'acide sulfureux.

« L'acide hyposulfurique se forme lorsqu'on fait passer du gaz acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du peroxyde de manganèse ; la combinaison s'opère sur le champ, et on obtient une dissolution parfaitement neutre, composée de sulfate et d'hyposulfate de manganèse. L'hyposulfate de baryte étant soluble, on décompose ces sels par la baryte, que l'on ajoute en excès : on fait ensuite passer un courant d'acide carbonique dans la dissolution pour saturer l'excès de baryte, et en chauffant pour dégager l'acide carbonique, qui rend soluble une petite quantité de carbonate, on obtient l'hyposulfate de baryte. Pour avoir ce sel parfaitement pur, il convient de le faire cristalliser, parce qu'il pourrait retenir un peu de chaux, dont l'oxyde de manganèse n'est pas ordinairement exempt. En le décomposant par l'acide sulfurique jusqu'à parfaite saturation, on a l'acide hyposulfurique libre.

« Cet acide est inodore, même dans son plus grand état de concentration ; sa saveur est franchement acide ; il ne paraît point exister à l'état de fluide élas-

tique permanent; exposé dans le vide de la machine pneumatique avec de l'acide sulfurique, à la température de 10°, il se concentre sans se volatiliser sensiblement : parvenu à la densité de 1,347, il commence à se décomposer; il s'en exhale de l'acide sulfureux, et il contient alors de l'acide sulfurique. »

En 1862, Gélis indiqua un autre mode de préparation de l'acide hyposulfurique.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer, celui-ci se dissout, et l'on obtient une liqueur acide d'un rouge foncé et possédant une forte odeur d'acide sulfureux. Si l'on ferme alors le flacon qui la contient, la couleur rouge ne tarde pas à disparaître, et elle est remplacée, du jour au lendemain, par la teinte vert pâle des sels de fer au *minimum*. La composition de la liqueur est alors complètement changée ; le sel primitif est remplacé par deux sels nouveaux : le dithionate et le sulfite de protoxyde de fer, d'après l'équation :

$$3\,(SO^2)\,Fe^2O^3 = SO^2.FeO + S^2O^5.FeO.$$

On traite alors cette liqueur par de l'eau de baryte ou un lait de chaux; ces alcalis séparent l'acide dithionique des autres acides qui l'accompagnent; ils précipitent le fer à l'état de protoxyde, et les acides sulfureux et sulfurique à l'état de sulfite et de sulfate de chaux ou de baryte. L'acide dithionique, au contraire, dont tous les sels sont solubles, reste en dissolution, combiné à la baryte ou à la chaux. Ces deux sels cristallisent facilement; il suffit donc ensuite de filtrer la dissolution et de l'évaporer pour avoir l'un ou l'autre de ces deux sels à l'état de pureté. On décompose alors le sel obtenu par l'acide sulfurique, en n'en versant que la quantité strictement nécessaire, et l'on filtre.

Acide trithionique. — Le trithionate de potasse a été découvert par Langlois, en 1842. Voici le procédé qu'il indique pour la préparation de ce sel : « Je prépare d'abord du bisulfite de potasse, en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux dans une dissolution de carbonate de potasse pur. La saturation est achevée lorsque le dégagement d'acide carbonique cesse, et que le gaz sulfureux s'échappe en grande quantité. La liqueur renferme alors beaucoup de cristaux de bisulfite de potasse, et ne contient pas de sulfate si l'acide sulfureux a été bien lavé avant d'atteindre la solution de carbonate de potasse. Les cristaux de bisulfite et le liquide au milieu duquel ils se trouvent sont introduits avec de la fleur de soufre dans un ballon placé sur un bain de sable dont la température doit être peu élevée, afin d'éviter que la liqueur n'entre en ébullition. A ce degré de chaleur, l'hyposulfite, loin de se former, se décomposerait. Au bout de trois ou quatre jours le sulfite est ordinairement transformé en hyposulfite. Pendant cette réaction, il se dégage du gaz acide sulfureux, il se forme un peu de sulfate ; la liqueur prend une teinte jaunâtre qui disparaît au moment où le nouveau sel est complètement formé, ce qui fournit un signe certain pour mettre fin à l'opération. Le liquide, filtré chaud, se trouble par le refroidissement, devient légèrement laiteux, et produit des cristaux d'hyposulfite recouverts d'un peu de soufre. Pour débarrasser les cristaux du soufre qui les recouvre, et d'une petite proportion de sulfate de potasse, on les fait dis-

soudre à l'aide d'une douce chaleur dans la plus faible quantité possible d'eau distillée ; la dissolution filtrée ne se trouble plus, et donne bientôt naissance à de très beaux cristaux prismatiques. »

Langlois donna au sel ainsi obtenu le nom de sulfhyposulfate de potasse.

Plessis, puis Chancel et Diacon, ont indiqué ensuite deux nouveaux procédés pour préparer le trithionate de potasse.

Pour isoler l'acide trithionique, on décompose une solution de trithionate de potasse par l'acide hydrofluosilicique en excès ; on filtre, et, dans la liqueur filtrée, on ajoute de la baryte qui précipite l'excès d'acide hydrofluosilicique. On décompose strictement par l'acide sulfurique le trithionate de baryte resté en dissolution ; on filtre, puis on concentre le liquide filtré dans le vide.

Acide tétrathionique. Cet acide a été découvert en 1842, par Fordos et Gélis. « Les hyposulfites étaient en quelque sorte oubliés des chimistes, disent-ils dans leur mémoire, lorsque M. Daguerre, en employant l'hyposulfite de soude dans ses curieuses recherches, vint leur donner un nouveau degré d'intérêt. De toutes parts on s'occupa alors de leurs préparations, et l'on y trouva des difficultés inattendues. La découverte de l'acide sulfhyposulfurique, qui prend naissance dans les mêmes conditions que l'acide hyposulfureux, augmenta l'incertitude des fabricants, et les consommateurs parurent craindre qu'on ne vendit sous le même nom, tantôt de l'hyposulfite, tantôt du sulfhyposulfate de soude, ce qui peut avoir de l'importance si les deux sels n'ont pas les mêmes propriétés au point de vue de leur application.

« Désirant dissiper tous les doutes à cet égard, nous réunîmes un grand nombre d'échantillons du sel du commerce, afin de les comparer, et nous ne tardâmes pas à reconnaître leur identité.

« Tous les échantillons examinés avaient la même forme cristalline ; tous précipitaient en blanc les sels de plomb et de baryte, et, soumis à l'analyse, ils fournissaient des résultats semblables.

« Nous avions d'abord eu l'idée de les analyser, en transformant tout leur soufre en acide sulfurique au moyen du chlore ; mais nous fûmes obligés de renoncer à cet espoir ; car lorsqu'on fait réagir le chlore sur un hyposulfite, même étendu de cent fois son poids d'eau, il y a aussitôt un dépôt de soufre que le chlore en excès ne peut dissoudre et dont l'état de division est tellement grand qu'on ne peut le réunir sur les filtres.

« Nous voulûmes employer l'iode ; mais nous fûmes arrêtés une seconde fois. On sait que lorsqu'on fait réagir ce corps sur un sulfite dissous dans l'eau, il y a décomposition de ce liquide : l'oxygène se porte sur l'acide du soufre qu'il transforme en acide sulfurique, et l'hydrogène se combine avec l'iode et fournit de l'acide iodhydrique. Nous espérions obtenir des résultats semblables en opérant sur les hyposulfites ; l'expérience n'avait pas été faite, mais l'analogie rendait cela probable. Nous reconnûmes bientôt notre erreur.

« Lorsqu'on ajoute de l'iode à de l'hyposulfite de baryte délayé dans l'eau, une grande quantité de ce réactif est absorbé ; mais au lieu d'un dépôt de sulfate de baryte, on obtient une liqueur transparente.

« Il y avait là une réaction curieuse à approfondir : et, après nous être assu-

rés qu'elle était propre à tous les hyposulfites, nous résolûmes de l'étudier en nous servant d'hyposulfite de soude. La facilité que nous avions de nous procurer ce sel dans le commerce, qui le fournit abondamment à l'état cristallin, fut le motif de cette préférence...

« Ce sel a été dissous dans l'eau et traité par l'iode ; ce corps disparaît rapidement dans la dissolution sans y faire aucun dépôt et sans la colorer. Le point de saturation est facile à saisir, le moindre excès d'iode faisant prendre une teinte jaune. La liqueur, après cette réaction, ne contient ni sulfate, ni acide sulfurique, ni aucun sel capable de précipiter la baryte. L'eau n'est pas décomposée, et aucun acide ne prend naissance : car la dissolution est neutre avant l'expérience et l'est encore quand elle est terminée. Elle est également sans odeur, ce qui n'aurait pas lieu si elle contenait de l'acide sulfureux à l'état de liberté. Le sel cristallisé du commerce absorbe environ la moitié de son poids d'iode.

« Comme le sel cristallisé contient 5 équivalents d'eau, et que 1 gr. de sel ne représente réellement que 0 gr. 638 d'hyposulfite anhydre, il s'ensuit que un équivalent de sel ne peut absorber que un demi-équivalent ou 1 atome d'iode. Cet iode se trouve dans la liqueur à l'état d'iodure, car il donne avec les dissolutions métalliques tous les précipités caractéristiques de cette classe de corps.

« Comme pendant cette réaction il ne se forme ni acide sulfurique, ni acide sulfureux, et qu'il ne se précipite pas de soufre, il est naturel de penser que l'iode enlève à l'hyposulfite la moitié du sodium qu'il contient, tandis que l'oxygène, qui est combiné à cette portion de métal, s'ajoute au reste des éléments pour former un nouvel acide S^4O^5, analogue à celui de M. Langlois, mais plus riche en soufre que ce dernier ; réaction qui serait exprimée par cette équation :

$$2\,(NaO.\ S^2O^2) + I = NaI + NaO.\ S^4\ O^5,$$

Fordos et Gélis isolèrent alors l'acide tétrathionique, en préparant du tétrathionate de baryte, puis en décomposant ensuite ce sel par l'acide sulfurique.

Acide pentathionique. Cet acide a été découvert par Vackenroder, en 1847, dans la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau. Dans la réaction de ces deux corps, on obtient un liquide laiteux, jaunâtre et opaque, passant à travers les filtres doubles ou triples sans rien perdre de son aspect laiteux. En le faisant geler et dégeler, on peut en séparer une grande quantité de soufre ; il en reste encore cependant en suspension ; mais on le précipite sous forme de grands flocons, sur le champ et complètement, en ajoutant à la liqueur acide une solution d'un sel alcalin neutre ou de chlorure de sodium ; c'est pour cela que la liqueur devient claire et incolore aussitôt qu'on la neutralise par un alcali, par une terre alcaline, ou par les carbonates de ces bases.

« Pour obtenir l'acide pentathionique à l'état libre et pur, dit Valkenroder, il faut mettre dans l'acide sulfureux saturé d'hydrogène sulfuré, des lames de cuivre poli, et renouveler ces lames jusqu'à ce qu'elles ne noircissent plus et

qu'elles gardent leur surface polie, même après plusieurs heures d'immersion dans le liquide. Alors l'acide étendu paraît tout à fait incolore, clair, exempt d'odeur. »

L'acide pentathionique se forme, suivant Vackenroder, d'après la réaction :

$$5\,SO^2 + 5\,HS = S^5O^5.\,HO + 4\,HO + 5\,S.$$

Vackenroder, au commencement de son mémoire, explique comment il fut conduit à étudier la réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux en dissolution. « Dans le but de trouver une méthode satisfaisante, méthode qui est, ce me semble, encore à découvrir, pour purifier l'acide chlorhydrique du commerce, aujourd'hui à si bas prix, plusieurs membres de notre Institut pharmaceutique (d'Iéna) ont fait depuis quelques temps de nombreux essais; je dois citer parmi eux surtout M. Hermann Ludwig qui travaille dans notre laboratoire. En poursuivant ces travaux, on rencontrait toujours une circonstance qui ne pouvait être clairement expliquée : lorsqu'on a traité l'acide chlorhydrique du commerce par le gaz hydrogène sulfuré pour en chasser l'arsenic et l'acide sulfureux qui le souillent, et qu'après cette opération on a exposé longtemps à l'air cet acide, si l'on vient à le rectifier, *on retrouve toujours de l'acide sulfureux* dans le produit de la distillation ; souvent celui-ci est troublé par des flocons de soufre. Ce dépôt de soufre augmente tant que l'acide chlorhydrique contient de l'hydrogène sulfuré, et le premier tiers de la distillation est troublé et sali par de l'acide sulfurique. Il est évident qu'un tel produit ne doit pas être regardé comme pur, quand il a été débarrassé du soufre par une simple décantation ; il paraît cependant que l'acide chlorhydrique pur des fabriques est préparé de cette manière, car il contient plus que jamais de l'acide sulfurique. Il faut donc que, d'un côté, l'acide sulfureux, qui probablement existe toujours en grande quantité dans l'acide chlorhydrique du commerce, ne soit pas complètement décomposé par l'hydrogène sulfuré. On croit généralement le contraire, parce que les moindres traces d'acide sulfureux sont décélés dans les liquides aqueux et acides par l'hydrogène sulfuré ; d'un autre côté, il doit se former une combinaison de soufre, qui dégage de l'hydrogène sulfuré à la température de l'ébullition de l'acide chlorhydrique concentré.

« Aussi dans plusieurs cas où l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré se rencontrent au milieu de liquides aqueux et acides, il ne suffit plus d'admettre une décomposition réciproque et complète des deux acides du soufre. »

ACIDE HYDROSULFUREUX.

Une dissolution d'acide sulfureux mise en contact avec du zinc acquiert la propriété de décolorer l'indigo. Schœnbein attribuait ce phénomène à l'action oxydante de l'ozone. M. Schültzenberger a fait voir qu'il était dû à l'action réductrice d'un nouvel acide de soufre, dont la formation est exprimés par l'équation suivante :

$$2SO^2 + Zn + HO = SO^2Zn\,O + SO.HO.$$

Lorsqu'on ajoute de la tournure de zinc à une solution concentrée d'acide sulfureux, la liqueur prend rapidement une coloration jaune, sans dégager d'hydrogène. Elle possède alors la propriété de donner instantanément à froid, avec le sulfate de cuivre, un précipité d'hydrure de cuivre Cu^2H ; si le sulfate est en excès, elle donne à la fois du cuivre et de l'hydrure de cuivre ; elle réduit aussi les sels d'argent et de mercure ; elle fait disparaître la couleur du tournesol et de l'indigo, sans la détruire complètement, car elle reparaît à l'air. Cette liqueur réductrice s'altère rapidement : elle laisse déposer du soufre et renferme de l'hyposulfite de zinc. L'acide qu'elle contient, auquel M. Schültzenberger a donné le nom d'acide hydrosulfureux, n'a jamais pu être isolé, mais il est possible d'obtenir à l'état cristallisé son sel acide de sodium.

« On prépare de l'hydrosulfite de soude, dit M. Schültzenberger, en introduisant 250 à 500 gr. de copeaux de zinc dans un flacon à gros goulot, et en ayant soin de ne pas les tasser, de façon qu'ils occupent la capacité entière du vase, tout en laissant disponible une grande partie de son volume. On remplit ensuite celui-ci avec une solution concentrée de bisulfite de soude marquant 35° Baumé, récemment préparée et bien saturée d'acide sulfureux ; le flacon est bien bouché et immergé dans de l'eau froide. La dissolution du zinc s'effectue avec dégagement de chaleur, mais sans production de gaz ; il se forme du sulfite neutre de soude, du sulfite de zinc et de l'hydrosulfite de soude, l'hydrogène naissant réduisant une partie du bisulfite. Lorsque la réaction est terminée, au bout de 15 à 20 minutes, le liquide incolore a perdu toute odeur sulfureuse et a acquis un pouvoir décolorant intense vis-à-vis de l'indigo et du tournesol. Un papier de tournesol blanchit immédiatement lorsqu'on l'y plonge. Il ne tarde pas à se déposer une cristallisation assez abondante de sulfite double de zinc et de soude. On verse la liqueur dans un ballon de 2 litres de capacité, aux trois quarts plein d'alcool concentré, et l'on agite vivement pour bien mélanger, après avoir fermé le ballon. Il se forme *tout de suite* un premier dépôt cristallin, adhérant aux parois du vase, en grande partie composé de sulfite double de zinc et de soude. Il faut se hâter de décanter la solution claire, qui s'est un peu échauffée par le mélange de l'alcool, dans des flacons que l'on remplit entièrement, que l'on bouche et qu'on laisse refroidir. En peu de temps le liquide se prend presque en masse par suite d'un dépôt de fines et longues aiguilles feutrées. On jette le tout sur une toile et l'on exprime rapidement, après avoir lavé à l'alcool absolu ; enfin on porte le produit sous la cloche de la machine pneumatique, au-dessus d'un vase à acide sulfurique, et l'on maintient le vide jusqu'à dessiccation. Ces diverses manipulation doivent se faire en peu d'instants, pour éviter l'altération du corps, qui, malgré tout, commence toujours par s'échauffer en s'oxydant. Le sel sec et effleuri dans le vide est un peu moins altérable à l'air que lorsqu'il est humide. »

ACIDE SULFHYDRIQUE.

Ce gaz fut étudié pour la première fois par Rouelle le jeune, qui lui donna le

nom *d'air puant*. (1773); il le préparait en décomposant le foie de soufre par un acide. « Les émanations du foie de soufre sont inflammables, dit Macquer : M. Rouelle les allume tous les ans à notre cours du Jardin du Roi. Elles se portent facilement sur tous les corps disposés à recevoir le principe imflammable, et se combinent plus ou moins intimement avec ces corps, suivant leur nature et leur état actuel. Si l'on expose, par exemple, de l'argent à la vapeur du foie de soufre, ou, encore mieux, qu'on le plonge dans une dissolution de foie de soufre un peu échauffée, la surface de ce métal se ternit et se noircit aussitôt par l'effet des émanations phlogistiques, dont il est très avide, et dont il se charge par surabondance. De même, si l'on précipite les dissolutions d'argent, de mercure, de plomb, de bismuth, par le foie de soufre, tous les précipité, au lieu d'être blancs, comme ils le seraient si on se servait d'un alcali pur, sont bruns, noirs ou plombés, par l'effet du phlogistique qui se porte dessus; et c'est en conséquence de ces effets, que les dissolutions de ces métaux deviennent des encres de sympathie, qu'on rend visibles par le foie de soufre ou par sa vapeur, et qu'on se sert utilement du foie de soufre pour découvrir le plomb dans le vin falsifié; et réciproquement, que ces métaux, leurs dissolutions ou leurs chaux, sont propres à faire reconnaître la présence du soufre dans les eaux minérales ou autres liqueurs. »

Rouelle constata les propriétés délétères de ce gaz. « C'est à mes dépens, dit-il. que j'appris à reconnaître qu'il est aussi pernicieux que les vapeurs du charbon, et j'ai failli un jour en être suffoqué. Voici les symptômes que cette vapeur occasionna en moi. Ayant voulu la respirer fortement, pour démêler le caractère de cette odeur, je portai le nez et la bouche ouverte sur le vase, dans l'instant que j'y faisais une précipitation d'hépar très en grand : je fus pris sur le champ et me trouvai subitement dans l'impossibilité d'inspirer, et surtout d'expirer. Je sentais ma poitrine dans un état de dilatation jointe à un serrement insupportable. Dans cet état, quelque effort que je fisse. je ne pouvais ni introduire ni chasser l'air des poumons. Je me précipitais hors du laboratoire du Jardin du Roi, où je faisais cette expérience, je gagnai le large et la muraille de la cour pour me soutenir, car tout défaillait en moi ; et ce ne fût qu'après avoir fait les plus grands efforts d'inspiration et d'expiration au grand air, que je commençai à redevenir maître de cette fonction et ensemble de mes mouvements. Mais je fus encore tout l'après-midi dans un état de malaise et d'oppression, accompagné de pesanteur de tête, que j'aurais de la peine à exprimer. »

Rouelle ne considérait pas l'acide sulfhydrique comme un gaz particulier, mais bien comme de l'air contenant en dissolution certaines matières étrangères.

Schéele, en 1777, examina quelques unes des propriétés de ce gaz.

« 1° Je mêlai, dit-il, de la chaux vive en poudre fine, avec égale portion de poudre de soufre : je fis rougir le mélange dans une petit cornue de verre, garnie d'une vessie vidée d'air. Il s'éleva un peu de soufre dans le col de la cornue. mais il ne parut point d'air. Je versai de l'acide marin sur ce foie de soufre : il y eut une vive effervescence, accompagnée d'une forte odeur hépatique. Ce mélange ne s'échauffa que peu.

« 2° Je pris une partie de manganèse bien broyée et une partie de poudre de soufre ; je fis rougir le mélange dans une cornue munie d'une vessie. Le soufre surabondant se sublima, et j'obtins dans la vessie un esprit de soufre volatil. Le résidu avait une couleur verte : il faisait effervescence avec les acides, et sentait le foie de soufre.

« 3° Je préparai de l'alcali caustique avec de la chaux et du tartre. Il s'échauffait vivement avec les acides, mais sans effervescence. Je le fondis avec du soufre dans un creuset couvert, pour en faire de l'hépar. Le foie de soufre fit une forte effervescence avec les acides qui l'échauffèrent peu.

« 4° Je recueillis, dans des vessies séparées, cet air obtenu par les opérations que je viens de rapporter ; il avait les propriétés suivantes.

« 1° Il ne précipitait point l'eau de chaux ; 2° l'eau en absorbait une assez grande quantité, prenait une forte odeur hépatique, et sa saveur était douce-reuse ; 3° une lumière s'éteignait subitement dans cet air ; mais elle enflamma un mélange d'une partie de cet air et de deux parties d'air commun. La fiole dans laquelle se fit l'inflammation se remplit d'un nuage blanc épais qui sentait l'esprit de soufre volatil (acide sulfureux) et il déposa une poudre blanche qui était du soufre ». (*Traité chimique de l'air et du feu*).

Cet *air puant de soufre*, examiné par Schéele, lui parut être un composé de chaleur, de phlogistique et de soufre.

Bergman, dans ses *Opuscules physiques et chimiques*, s'est surtout occupé d'étudier les propriétés de l'acide sulfhydrique en dissolution aqueuse, dans le but d'imiter artificiellement certaines eaux sulfureuses naturelles. Il préparait l'hydrogène sulfuré, qu'il dissolvait ensuite dans l'eau, au moyen « de foie de soufre fait avec les cendres gravelées, et partie égale de soufre, pulvérisés, mêlés et fondus ensemble dans un creuset. On réduit en poudre le foie de soufre avant que de le mettre dans la bouteille, parce qu'autrement l'acide vitriolique saturant l'alcali, couvrirait toute la surface du tartre vitriolé, qui exige beaucoup d'eau pour sa dissolution, et empêcherait l'acide de pénétrer et d'attaquer les parties intérieures. On peut se servir également et même plus avantageusement d'une masse composée de trois parties de limaille de fer fondues avec deux parties de soufre ».

L'eau saturée d'air hépatique présente les propriétés suivantes :

« A. Elle a une odeur hépatique très forte, qui ne se dissipe guère qu'au bout de 24 heures, dans une soucoupe évasée, qui se conserve plusieurs semaines dans une bouteille que l'on laisse débouchée sans la remuer, qui noircit l'argent, et qui est détruite sur le champ par l'acide nitreux.

« Elle a une saveur marquée, douceâtre, peu différente de celle des œufs gâtés, mais plus forte.

« Elle conserve sa limpidité, lorsqu'on a employé de l'eau distillée récente, et qui n'a pu encore absorber l'air pur de l'atmosphère.

« B. Elle rougit faiblement la teinture de tournesol et le papier bleu, à moins qu'on n'ait eu la précaution de laver l'air hépatique avant que de l'en imprégner. Elle n'altère pas le papier coloré par le fernambouc.

« C. Les acides n'y occasionnent aucun changement, à moins qu'ils n'aient la

propriété particulière de s'emparer du phlogistique, même dans l'eau ; tel est surtout l'acide nitreux très concentré; il en détruit promptement l'odeur, il trouble sa transparence; et il se précipite très lentement une poudre très subtile, qui, étant recueillie et desséchée, se trouve être du vrai soufre...

« *D*. Les alcalis n'y occasionnent aucun changement.

« *E*. La dissolution nitreuse d'argent y produit un précipité qui brunit très promptement. Il paraît qu'ici l'acide et la base métallique se chargent conjointement du phlogistique, qui les rend l'un et l'autre insolubles ; il est certain que le soufre s'unit aussi à l'argent. Cette eau noircit l'argent qu'on lui présente en état de métal.

« *F*. La dissolution nitreuse de mercure faite à froid la précipite en brun; celle faite avec chaleur y donne un précipité blanc. Cette différence paraît venir de ce que, dans le dernier cas, la base est tellement déphlogistiquée, que le phlogistique qu'elle rencontre ne suffit pas pour colorer le précipité : le mercure lui-même noircit comme l'argent lorsqu'on l'expose à l'air hépatique.

« *G*. Le sublimé corrosif y est précipité en blanc, par la raison que nous venons de donner.

« *H*. Le sucre de saturne y forme un précipité tirant au noir..... Cependant une lame de plomb brillante, exposée à l'air hépatique, ne noircit pas entièrement ; elle devient seulement plus terne. Il faut en dire autant du fer ; le cuivre devient noir ; mais l'étain, le bismuth, l'antimoine et le zinc n'y éprouvent aucun changement.

« *I*. La dissolution vitriolique de zinc la trouble faiblement, et y donne un précipité blanc ; celle de cuivre devient d'un jaune obscur, et il s'en sépare lentement un précipité de même couleur ; celle de fer y noircit. L'odeur hépatique disparaît bientôt, si l'on fait le mélange de ces liqueurs dans de justes proportions.

« *K*. Un grain d'arsenic blanc jeté dans cette eau y jaunit insensiblement, et y acquiert enfin le caractère d'orpiment. La même chose arrive si on y verse une dissolution aqueuse d'arsenic.

« *L*. L'eau chargée d'air hépatique, dans laquelle on met de la limaille de fer, avec l'attention de tenir le vase bien fermé, prend, au bout de quelques jours, une nuance pourpre lorsqu'on y verse de la teinture de noix de galle. Si le fer s'y trouve dissous par un acide, la couleur est d'un violet foncé..... » (*Des eaux chaudes artificielles*).

Kirwan, en 1785, les chimistes hollandais (Deiman, Van-Trooswyk, Nieuwland et Boudt), en 1792, Berthollet, en 1798, étudièrent ensuite les propriétés de l'hydrogène sulfuré.

Ce fut Gengembre qui montra que l'hydrogène sulfuré est une combinaison de l'hydrogène avec le soufre.

Thénard analysa ce gaz (1800), et trouva qu'il est composé en poids de :

Soufre	70,857
Hydrogène.	29,143
	100,000

Gay-Lussac et Thénard (1811) trouvèrent pour la composition de l'acide sulfhydrique :

Soufre	93,855
Hydrogène.	6,145
	100,000

La composition exacte de l'hydrogène sulfuré est la suivante :

Soufre	5,88
Hydrogène.	94,12
	100,00

On voit que les nombres donnés par Gay-Lussac et Thénard se rapprochent beaucoup de la vérité.

PERSULFURE D'HYDROGÈNE

Le persulfure d'hydrogène a été observé pour la première fois par Schéele en versant un acide dans un sulfure alcalin. « En versant, dit-il, beaucoup d'acide à la fois dans une solution de soufre par l'alcali, il se forme moins d'air puant, et l'on observe dans le mélange une huile subtile : mais cette huile ne reste pas fluide ; elle s'épaissit et durcit à l'air libre. Il paraît que cette grande quantité d'acide, en enlevant trop promptement l'alcali, s'oppose à la décomposition du soufre, ou la réduit à très peu de chose ; qu'en conséquence, la chaleur ne trouve pas assez de phlogistique pour convertir le soufre puant en vapeurs. L'opération n'est donc que commencée, et il en résulte une huile. » (*Traité chimique de l'air et du feu*).

Berthollet étudia ensuite ce corps (1798). « Lorsqu'on mêle, dit-il, à la fois beaucoup d'acide muriatique à la dissolution d'un sulfure hydrogéné d'alcali, et surtout lorsqu'on verse par petites parties la dissolution du sulfure hydrogéné dans l'acide, il se dégage peu d'hydrogène sulfuré ; mais, pendant que la plus grande partie du soufre se sépare, il y en a une portion qui se combine avec l'hydrogène sulfuré, prend toutes les apparences d'une huile, et se dépose peu à peu au fond du vase ; c'est cette substance que j'ai cru devoir désigner par le nom de soufre hydrogéné, et qui prouve, d'une manière directe, la tendance à la combinaison du soufre et de l'hydrogène sulfuré.

« Schéele a déjà observé la formation du soufre hydrogéné par le premier des moyens qu'on vient d'indiquer ; depuis lui, aucun chimiste ne paraît en avoir fait mention.

« Les circonstances qui déterminent la formation de cette substance sont expliquées par l'expérience suivante.

« Si l'on mêle du soufre hydrogéné avec l'eau du sulfure hydrogéné de potasse, il se précipite du soufre, parce que le sulfure tend à se combiner avec une proportion plus grande d'hydrogène sulfuré ; il l'enlève donc au soufre hydrogéné, et au moyen de cette acquisition il abandonne une partie du soufre qu'il contenait. Il suit de là que le sulfure hydrogéné doit être entièrement décomposé pour que l'hydrogène sulfuré ne soit pas retenu par le soufre qui reste

uni à l'alcali, et qu'il puisse se combiner avec celui qui est précipité ; ce qu'on obtient, comme on l'a dit, ou en mêlant à la fois une grande quantité d'acide, ou encore mieux en versant la dissolution de sulfure hydrogéné, par petites parties, dans l'acide.

« Le soufre hydrogéné laisse dégager du gaz hydrogène sulfuré, dès qu'il éprouve un peu de chaleur ; l'air aussi le lui ravit promptement : dans l'une et l'autre circonstance, le soufre hydrogéné perd peu à peu sa fluidité, et finit par n'être que du soufre. »

Thénard ensuite étudia le persulfure d'hydrogène, et le représenta, en raison de ses analogies avec l'eau oxygénée, par la formule HS^2.

SÉLÉNIUM

Le sélénium a été découvert, en 1817, par Berzélius.

« On se sert à Fahlun, dit le célèbre chimiste suédois, pour la fabrication du soufre, des pyrites qui abondent, en plusieurs endroits, dans la mine de cuivre. Les pyrites sont souvent mélangées de galène, de blende et de plusieurs substances étrangères. On pose les pyrites sur une couche de bois sec, dans des fours hozizontaux, longs, dont la partie supérieure est recouverte de terre et de pyrites décomposées ; la fumée passe de ces fours dans des tuyaux horizontaux, dont la première partie est en briques, et le reste en bois. On allume le bois par en bas, et la chaleur fait distiller l'excès de soufre de la couche inférieure de la pyrite ; le soufre gazéiforme est emporté par le courant d'air chaud, et se dépose ensuite en forme de fleurs dans les tuyaux...

« Quand on se sert de ce soufre distillé pour en faire de l'acide sulfurique, moyennant sa combustion, il se dépose au fond de la chambre de plomb une masse pulvérulente rougeâtre. Cette circonstance a été observée, il y a longtemps, par M. Bjuggren, qui était alors possesseur de la fabrique d'acide sulfurique à Gripsholm. Il trouva qu'elle n'a point lieu lorsqu'on se sert d'une autre espèce de soufre ; et comme il avait appris par un chimiste que la matière rouge devait contenir de l'arsenic, il n'employa plus le soufre de Fahlun.

« Depuis que cette fabrique a été achetée par MM. Gahn, Eggertz et moi, on y a constamment brûlé le soufre de Fahlun. Le sédiment rouge qui se forme dans l'acide liquide est toujours resté au fond de la chambre, et avait par conséquent augmenté en quantité, de manière à faire une couche de l'épaisseur d'une ligne. L'opération par laquelle le soufre est acidifié dans cette usine diffère de celle qui est ordinairement employée, en ce que le soufre n'est point mêlé de nitrate de potasse. On met sur le fond de la citerne des vaisseaux plats de verre qui contiennent de l'acide nitrique, et le gaz acide sulfureux, en décomposant l'acide nitrique, produit le gaz nitreux nécessaire à l'acidification complète du soufre.

« Dans les vaisseaux de verre qui contiennent l'acide nitrique, on trouve, après la décomposition complète de l'acide nitrique, un acide sulfurique con-

centré au fond duquel est déposée une poudre rouge ou même quelquefois brunâtre. Cette poudre excita notre attention et nous engagea à en faire un examen particulier. Sa quantité, résultant de la combustion de 250 kil. de soufre, n'excéda point 3 grammes. La masse principale était du soufre ; elle se laissa allumer et brûla comme ce corps ; mais elle laissa une cendre copieuse qui, traitée par le chalumeau, donna une forte odeur de radis ou de chou pourri, analogue à celle que Klaproth dit se produire lorsqu'on traite de la même manière le tellure. Après la cessation de l'odeur, il resta un globule métallique qui n'était que du plomb. Pour en séparer le tellure qu'on y supposait, on fit dissoudre la masse rougeâtre par de l'acide nitro-muriatique ; elle laissa du soufre jaune non dissous. Le liquide mêlé d'ammoniaque caustique, en petit excès (dont l'oxyde de tellure n'est point dissous), déposa un précipité blanc qui, traité au chalumeau, donna une forte odeur de tellure, et laissa ensuite un globule métallique de plomb. La quantité du précipité était trop petite pour chercher à en extraire le tellure ; nous le considérâmes, par rapport à son odeur de chou pourri, comme du tellurate de plomb. Le liquide saturé d'ammoniaque et évaporé à siccité détona, et se volatilisa sans autre résidu que quelques taches noires sur le creuset de platine qui avait servi à l'opération.

« L'apparition d'une substance aussi rare que le tellure dans le soufre de Falhun m'engagea de tâcher à l'isoler, afin d'en avoir des notions plus sûres et plus exactes. Je laissai donc ôter toute la masse qui se trouvait au fond de la chambre de plomb. Encore humide, elle avait une couleur rougeâtre qui, par la dessiccation, devint presque jaune. Elle pesait environ quatre livres. Elle fut traitée par de l'acide nitro-muriatique ajouté en quantité suffisante pour rendre la masse pulpeuse, et on la fit ensuite digérer à une chaleur modérée. Elle changea peu à peu de couleur, le rouge disparut, et la masse devint jaune verdâtre. Après quarante-huit heures de digestion, on y ajouta de l'eau et de l'acide sulfurique, et on filtra. Le liquide qui passa avait une couleur jaune foncée. La masse restée sur le filtre n'avait point visiblement diminué de volume ; elle consistait principalement en soufre mêlé de sulfate de plomb et d'autres impuretés. On prit une petite quantité du liquide qui avait passé, pour étudier la méthode d'en séparer la substance présumée ; on la précipita par de l'ammoniaque. Le précipité, bien lavé et séché, mêlé de potassium et chauffé au bout d'un tube de baromètre, se décomposa avec ignition. Mis dans l'eau, une partie en fut dissoute, et le liquide prit une couleur orangée de bière forte, bien différente de celle du vin rouge que donne l'hydrotellure de potasse. Le liquide ne se couvrit point de la pellicule argentine qui naît toujours à la surface de l'hydrotellure de potasse ; mais après quelques heures, il se troubla en déposant des flocons rouges, dont la quantité augmenta par l'addition de l'acide nitrique. On fit recueillir le précipité, et lorsqu'une partie du filtre sur laquelle se trouvait le précipité rouge fut allumé à la flamme d'une chandelle, elle colora les contours de la flamme en bleu d'azur, en exhalant une très forte odeur de chou pourri. Une portion de tellure très pur, précipitée de la même manière d'une solution de l'hydrotellure de potasse, avait une couleur grise, donna une couleur verdâtre au contour de la flamme, et ne produisit aucune odeur de radis

perceptible. En examinant de plus près ce tellure purifié qui avait servi à mes anciennes expériences sur l'oxyde de tellure et sur le gaz hydrogène telluré, je trouvai qu'il ne produisait aucune odeur, ni lorsqu'on l'exposa au chalumeau, ni lorsqu'on réduisit son oxyde, et que la seule manière de lui faire produire une telle odeur était de le chauffer dans un tube de verre fermé par le doigt, jusqu'à ce que le métal gazéifié fit un trou dans le verre ramolli. Il brûla alors dans ce trou avec une flamme bleue, et en répandant une odeur entièrement analogue à celle de la substance rouge.

« Ces expériences me paraissaient prouver que la substance rouge ne pouvait point être du tellure, mais que le tellure peut-être en contient des quantités différentes, selon qu'il a été plus ou moins bien purifié.

« Comme le précipité dont nous venons de faire mention était très peu considérable, je crus que le liquide alcalin pouvait encore retenir quelque chose; je le distillai par conséquent dans une cornue de verre. Ce qui distilla d'abord n'était que de l'eau; mais lorsque la masse commença à se solidifier, il se dégagea une grande quantité d'un gaz qui sentait fortement les choux pourri, mais qui ne fut point absorbé ni par l'eau ni par une lessive caustique, quoiqu'il communiquât son odeur au liquide par lequel il avait passé. Le gaz avait, au reste, les propriétés du gaz azote. Dans le récipient il se condensa une liqueur jaunâtre qui contenait de l'acide sulfureux, et qui était troublée par une poudre brune, Dans le col de la cornue s'était sublimée une masse saline presque noire, et au fond restait une petite quantité d'un sel jaunâtre, qui redevint blanc par le refroidissement.

« Le liquide sulfureux du récipient, filtré et chauffé à l'ébullition pour en chasser l'acide sufureux, se troubla de nouveau, déposa des flocons bruns, et perdit son odeur. Le sel noir, traité par l'eau, laissa non dissoute une masse brune noirâtre analogue à celle qui se déposa du liquide précipité ; la dissolution était incolore, et contenait un mélange de muriate et de sulfite d'ammoniaque.

« Ce qui était resté au fond de la cornue fut dissous en grande partie dans l'eau. Il resta une poudre blanche qui était un mélange de sulfate de plomb et de sous-sulfate d'étain. La partie dissoute contenait du sulfate acide de potasse (on avait ajouté de la potasse à la liqueur acide pour épargner l'ammoniaque caustique) et des sulfates de fer, de zinc et de cuivre.

« La matière brune, insoluble dans l'eau, examinée de plus près, fut reconnue pour être la cause de l'odeur particulière dont nous avons fait mention plus haut : et par des expériences dont nous rendrons compte bientôt, on trouva que c'était un corps élémentaire combustible jusqu'ici inconnu, auquel j'ai donné le nom de *sélénium*, dérivé de *sélênê* (la lune) pour rappeler son analogie avec le tellure. D'après ses propriétés chimiques, ce corps se place entre le soufre et le tellure, quoiqu'il ait plus de propriétés communes avec le soufre qu'avec le tellure ».

Berzélius étudia ensuite le sélénium et ses composés et, publia, dans les *Annales de Chimie* de 1818, le résultat de ses travaux.

TELLURE.

Les chimistes et les minéralogistes furent longtemps en désaccord sur la nature d'une substance de couleur blanche bleuâtre, avec éclat métallique, que l'on trouve dans la mine de Mariahilf, dans les montagnes de Faczebay, près Zalathna, Transylvanie. On s'accordait à y trouver un peu d'or; mais elle consiste principalement en une substance métallique que quelques-uns supposaient être du bismuth,et d'autres,de l'antimoine.Pour terminer ces indécisions,Muller de Reichenstein, analysa, en 1782, ce minerai qu'on désignait alors par les noms *d'aurum problematicum*, *aurum paradoxum* et *aurum album*, et crut y reconnaître un métal nouveau. Cependant, n'étant pas parfaitement satisfait de ses propres conclusions, il en envoya un échantillon à Bergman. Mais l'échantillon remis à ce célèbre chimiste était trop petit pour lui permettre d'affirmer s'il renfermait véritablement un corps nouveau. Il s'assura seulement que celui qui s'y trouvait n'était pas de l'antimoine.

Les expériences de Muller parurent si satisfaisantes à Kirwan que, dans la seconde édition de sa *Minéralogie*, publiée en 1796, il assigna à ce corps une place distincte, sous la dénomination de *sylvanite*.

Klaproth, ayant reçu de Muller une quantité suffisante de ce minerai, l'analysa et confirma complètement les conclusions de Muller ; il lut le résultat de ses recherches devant l'Académie des sciences de Berlin, le 25 janvier 1798. Il donna au nouveau corps le nom de *tellurium*. Les résultats des expériences que fit Gmelin sur ce minerai en 1799, se trouvèrent presque exactement d'accord avec ceux de Muller et de Klaproth.

Pour isoler le tellure de *l'aurum problematicum*, Klaproth opéra de la façon suivante:

Il échauffa légèrement le minerai avec six parties d'acide chlorhydrique, puis, après avoir ajouté trois parties d'acide nitrique, il fit bouillir le mélange. Pendant cette attaque, il remarqua une effervescence considérable; et, à la fin, il obtint une dissolution complète.

Il étendit ensuite la dissolution filtrée avec autant d'eau qu'elle pût supporter sans se troubler, ce qui n'en exigea que très peu; il ajouta alors une dissolution de potasse caustique, jusqu'à ce que le précipité blanc, qui se forma d'abord, redisparut et qu'il ne restât plus qu'un dépôt brun et floconneux.

Ce dernier précipité contenait de l'or et de l'oxyde de fer.

Afin de séparer l'or de l'oxyde de fer, il attaqua le précipité par l'eau régale, ajouta dans la liqueur une dissolution d'azotate de mercure faite à froid, jusqu'à ce que le précipité formé fut parfaitement blanc. Il calcina ensuite ce précipité et le fit fondre avec du borax pour obtenir un bouton d'or.

Après avoir séparé l'or, il précipita le fer par un alcali.

Pour avoir ensuite le tellure, il satura très exactement la liqueur alcaline (dont il avait précipité l'or et l'oxyde de fer par la potasse) avec de l'acide chlorhydrique ; il se forma un précipité blanc très abondant, qu'il lava, par décan-

tation, avec un mélange à parties égales d'eau et d'alcool, puis qu'il sécha à une douce chaleur.

Il forma avec ce précipité, mélangé à une quantité suffisante d'huile grasse, une pâte, qu'il introduisit dans une petite cornue en verre à laquelle était adapté un récipient, et chauffa graduellement jusqu'au rouge.

A mesure que l'huile se décomposait, il vit, comme dans la distillation du mercure, des gouttelettes brûlantes et métalliques venir tapisser la partie supérieure de la cornue et retomber par intervalles au fond du vase. Après le refroidissement, il trouva des gouttes métalliques figées et fixées sur les parois de la cornue et au fond du vase, et le reste du métal fondu au fond de la cornue.

Klaproth reconnut ensuite la présence du tellure dans *l'or graphitique* d'Offenbanya, dans la *mine jaune* de Nagyag, et dans la *mine d'or feuilletée grise* de la même localité.

En 1809, Davy découvrit l'hydrogène telluré.

Presque toute l'histoire du tellure et de ses composés a été faite par Berzélius à partir de 1812.

CHAPITRE III

MÉTALLOIDES DE LA DEUXIÈME FAMILLE ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS.

CHLORE. — BROME. — IODE. — FLUOR.

CHLORE.

Le docteur Hœfer fait remonter jusqu'à Glauber les premières notions que les chimistes aient possédées sur la chlore. Il s'exprime ainsi : « Glauber paraît avoir le premier entrevu l'existence du chlore ; car il dit qu'en distillant l'esprit de sel (acide chlorydrique) sur les chaux métalliques, il obtenait un esprit couleur de feu qui passe dans le récipient et qui dissout tous les métaux et presque tous les minéraux ; il l'appelle huile ou esprit de sel rectifié : avec le produit, on peut, ajoute Glauber, faire de belles choses, en médecine, en alchimie et dans beaucoup d'arts. Lorsqu'on le fait longtemps digérer avec de l'esprit de vin déflegmé (concentré), on remarque qu'il se forme à la surface de la liqueur une espèce de couche huileuse qui est l'huile de vin (*oleum vini*), très agréable et un excellent cordial. »

Quoiqu'il en soit, le chlore n'est connu d'une façon certaine que depuis 1774.

C'est en essayant l'action des divers réactifs sur le bioxyde de manganèse, que Schéele découvrit ce gaz ; il lui donna le nom d'*acide muriatique déphlogistiqué*, parce qu'il le considérait comme de l'acide muriatique privé de phlogistique.

« Si l'on met, dit-il, en digestion un mélange de manganèse et d'acide muriatique, il y a effervescence et une couleur d'eau régale.

« Pour expliquer ce nouveau phénomène, je mis le mélange dans une cornue au col de laquelle j'attachai une vessie vide d'air, et je la mis dans un bain de sable. L'effervescence occasionna le renflement de la vessie, que j'ôtai lorsqu'il eût cessé, et je remarquai que c'était le signe de la saturation. Cet air avait coloré la vessie en jaune, comme aurait fait l'eau-forte ; il n'y avait aucune trace d'acide méphytique, mais une odeur piquante, désagréable à respirer, comme celle de l'eau régale chaude, et très facile à distinguer. La dissolution dans la cornue était très claire, mais tirait au jaune à raison du fer.

« La manganèse est d'abord attirée par l'acide muriatique (il en résulte une dissolution brune) ; ensuite elle acquiert, par le moyen de l'acide, une affinité

plus forte avec le phlogistique, puis l'enlève aux particules de l'acide avec lesquelles elle n'est pas combinée. Cette portion ainsi privée de l'une de ses parties constituantes, et faiblement unie à la manganèse phlogistiquée, est sublimée par le reste de l'acide qui n'est pas encore décomposé, et se manifeste avec effervescence comme un air très élastique, ou comme un fluide qui lui ressemble. La couleur brune a aussi disparu, et la dissolution est devenue claire comme de l'eau.

« L'acide muriatique dépouillé de phlogistique, qui est une de ses parties constituantes, ne s'unit avec l'eau qu'en très petite quantité, et ne la rend pas fort acide ; mais aussitôt qu'il rencontre une substance phlogistique, il redevient un véritable acide muriatique. C'est dans son état élastique que se découvrent le mieux les qualités de cet air ; on met au bain de sable une cornue de verre, dans laquelle on a versé de l'acide muriatique sur la manganèse ; on y adapte de petits ballons de la contenance d'environ 12 onces d'eau, dans lesquels on met à peu près 2 gros d'eau, sans autre lut qu'une bande de papier gris au col de la cornue : au bout d'un quart d'heure on aperçoit l'air jaune dans ce ballon, qu'on enlève. Si le papier a été bien posé, l'air sort avec force ; on ferme aussitôt le ballon, et on en met un autre. On peut ainsi remplir plusieurs ballons avec l'acide muriatique déphlogistiqué ; mais il faut arranger la cornue de manière que les gouttes qui s'élèveraient jusqu'à son col puissent y retomber. L'eau sert à retenir les vapeurs de l'acide. Je prends plusieurs ballons pour n'être pas obligé de répéter à chaque expérience une pareille distillation. Il ne faut pas en employer de gros, parce qu'à chaque fois qu'on les ouvre, il se dissipe à l'air une bonne partie de l'acide.

« Ce que j'ai soumis à l'examen dans cet acide muriatique déphogistiqué était dans le col du ballon que j'avais bouché.

« *a*. Le bouchon a jauni comme par l'eau-forte.

« *b*. Le papier bleu de tournesol est devenu presque blanc ; toutes les fleurs rouges, bleues et jaunes, même les plantes vertes, ont jauni en peu de temps, et l'eau du ballon a été changée en un pur acide muriatique faible.

« *c*. Les alcalis ni les acides n'ont pu rétablir les couleurs des fleurs et des plantes.

« *d*. Les huiles exprimées et les graisses animales qu'on a exposées dans le col du ballon, ou dont on l'a enduit, ont pris en peu de temps la consistance de la térébenthine.

« *e*. Le cinabre a blanchi à sa surface, et lavé dans l'eau, y a laissé une dissolution de muriate mercuriel corrosif, mais le soufre n'a pas été altéré.

« *f*. Le vitriol de Mars est devenu rouge et déliquescent ; ceux de cuivre et de zinc n'ont pas changé.

« *g*. La limaille de fer qu'on avait mise dans le ballon y a été dissoute ; lorsqu'on a évaporé la dissolution jusqu'à siccité, et distillé avec l'acide vitriolique, il a passé de l'acide muriatique pur qui ne dissolvait pas l'or.

« *h*. Tous les métaux ont été attaqués ; c'est une chose à remarquer relativement à l'or, que sa dissolution dans cet acide déphlogistiqué, donne avec l'alcali volatil de l'or fulminant.

i. Si l'on met au col du ballon quelques gouttes d'esprit de sel ammoniac préparé par la chaux, on aperçoit un nuage blanc, des bulles d'air qui s'échappent de ces gouttes et produisent une vapeur en crevant.

k. L'alcali fixe a formé du sel commun, qui a décrépité sur les charbons, mais n'a point détonné.

l. Dans cet acide, l'arsenic blanc est devenu déliquescent.

m. Les insectes y sont mort sur le champ.

n. Le feu s'est éteint sur le champ.

(*Mémoires de chimie de Schéele*, traduits par de Morveau).

Berthollet entreprit, en 1785, sur ce nouveau gaz une série d'expériences qui semblèrent démontrer qu'il était composé d'acide muriatique et d'oxygène ; en effet, ce gaz dissous dans l'eau laisse dégager de l'oxygène sous l'influence de la lumière. Berthollet en conclut que c'était une combinaison d'oxygène avec l'acide muriatique, et lui donna le nom d'*acide muriatique oxygéné*, que Kirwan changea en celui d'acide *oxymuriatique*.

« Quoiqu'on ne soit encore parvenu, dit Lavoisier, ni à composer, ni à décomposer l'acide qu'on retire du sel marin, on ne peut douter cependant qu'il ne soit formé, comme tous les autres, de la réunion d'une base acidifiable avec l'oxygène. Nous avons nommé cette base inconnue *base muriatique*, *radical muriatique*, en empruntant ce nom, à l'exemple de M. Bergman et de M. Morveau, du mot latin *muria*, donné anciennement au sel marin.

« L'acide muriatique présente au surplus une circonstance très remarquable ; il est, comme l'acide du soufre et comme plusieurs autres, susceptible de différents degrés d'oxygénation ; mais l'excès d'oxygène produit en lui un effet tout contraire à celui qu'il produit dans l'acide du soufre.

« Un premier degré d'oxygénation transforme le soufre en un acide gazeux volatil, qui ne se mêle qu'en petite quantité avec l'eau ; c'est celui que nous désignerons avec Sthal sous le nom d'acide sulfureux. Une dose plus forte d'oxygène le convertit en acide sulfurique, c'est-à-dire en un acide qui présente des qualités acides plus marquées, qui est beaucoup plus fixe, qui ne peut exister dans l'état de gaz qu'à une haute température, qui n'a point d'odeur et qui s'unit à l'eau en très grande quantité. C'est le contraire dans l'acide muriatique ; l'addition d'oxygène le rend plus volatil, d'une odeur plus pénétrante, moins miscible à l'eau, et diminue ses qualités acides. Nous avions d'abord été tentés d'exprimer ces deux degrés de saturation, comme nous l'avions fait pour l'acide du soufre, en faisant varier les terminaisons. Nous aurions nommé l'acide le moins saturé d'oxygène acide *muriateux*, et le plus saturé *acide muriatique* ; mais nous avons cru que cet acide qui présente des résultats particuliers, et dont on ne connaît aucun autre exemple en chimie, demandait une exception, et nous nous sommes contentés de le nommer *acide muriatique oxygéné*. » (*Traité élémentaire de chimie.* »

En 1808, Davy essaya de décomposer le gaz acide muriatique oxygéné à l'aide du potassium qu'il venait de découvrir. En opérant avec de l'acide muriatique desséché, il vit constamment se produire de l'hydrogène ; il trouva que lorsqu'on employait des proportions convenables de métal et de gaz, ils dispa-

raissaient l'un et l'autre; il se formait un sel blanc, et il se dégageait une quantité d'hydrogène égale à un tiers du volume du gaz acide employé. Davy supposa qu'il n'y avait, dans ces expériences, que l'eau combinée avec le gaz acide muriatique qui fût décomposée. Davy essaya différents moyens de se procurer de l'acide muriatique sans eau, soit en distillant du muriate de chaux avec les acides phosphorique et boracique, soit en traitant le muriate d'étain fumant par le soufre et le phosphore, mais toujours sans succès ; en revanche, s'il introduisait une petite quantité d'eau dans ces opérations, il obtenait une abondante production de gaz acide muriatique.

Gay-Lussac et Thénard, en 1809, voulurent également s'assurer, si, en désoxygénant l'acide muriatique oxygéné, ils n'obtiendraient pas de l'acide muriatique. Mais ils constatèrent l'impossibilité d'obtenir l'acide muriatique, sans employer de l'eau. Ils en conclurent que l'acide muriatique était le seul gaz dans lequel il fut permis d'admettre de l'eau combinée.

Ils cherchèrent ensuite à obtenir le gaz muriatique en décomposant le gaz muriatique oxygéné par des corps combustibles.

« On ne peut pas, disent-ils, se servir des métaux, puisqu'ils forment des muriates neutres avec l'acide muriatique oxygéné. Les sulfures paraissaient devoir remplir notre objet ; mais, au lieu d'acide muriatique, nous avons obtenu, en les mettant en contact avec du gaz muriatique oxygéné, la liqueur du soufre découverte par M. Thomson. Les sulfites de baryte et de chaux ne nous ont pas donné des résultats plus satisfaisants ; quand ils étaient légèrement humectés, l'acide muriatique oxygéné était à la vérité décomposé ; mais il se dégageait beaucoup de gaz sulfureux ; quand, au contraire, ils étaient parfaitement secs, il n'y avait aucune action.

« Le phosphore ne sépare pas non plus l'oxygène du gaz muriatique oxygéné; il se combine directement avec lui, et forme la liqueur que nous avions découverte en distillant du phosphore avec du muriate de mercure.

« Enfin, nous avons tenté, comme dernier moyen, de décomposer le gaz muriatique oxygéné par du charbon calciné au plus violent feu de forge. Pour éviter les plus petites quantités d'eau, nous avons fait passer lentement le gaz dans un gros tube de verre, d'un mètre et demi de longueur, et rempli de muriate de chaux. Ce tube communiquait avec un tube de porcelaine où le charbon était exposé à une température rouge. Les premières portions de gaz muriatique oxygéné ont été complètement converties en gaz muriatique ordinaire, malgré une très grande élévation de température, et bientôt le gaz a passé sans altération, mêlé seulement, vers la fin de l'expérience, d'un trente-troisième d'un gaz inflammable, que nous avons cru être du gaz oxyde de carbone. Ce résultat nous démontrait clairement que le gaz muriatique oxygéné n'est pas décomposé par le carbone, et que le gaz muriatique que nous avions obtenu au commencement de l'opération, était dû à l'hydrogène du charbon qui s'était combiné avec l'oxygène de l'acide. En effet, en prenant du charbon ordinaire, sans le calciner, il s'est dégagé pendant longtemps du gaz muriatique, même à une température peu élevée, et cet acide contenait de l'eau, de même que celui provenant de la décomposition du muriate de soude par l'acide sulfurique. A

mesure cependant que le charbon perdait son hydrogène, la quantité d'acide muriatique allait en diminuant, et enfin on n'a plus obtenu que du gaz muriatique oxygéné. La plombagine elle-même fait aussi passer ce gaz à l'état de gaz muriatique ordinaire, c'est-à-dire contenant de l'eau ; et puisque le charbon le plus fortement calciné produit le même changement, il faut en conclure que c'est le gaz hydrogène contenu dans ces corps qui en est la vraie cause...

« Nous avons dès lors pensé que l'acide muriatique ne pouvait pas exister sans eau à l'état de gaz, et que l'acide muriatique oxygéné ne pouvait être décomposé que par les corps qui contiennent de l'hydrogène, ou par ceux qui, comme les métaux, le soufre ou le phosphore, peuvent former des composés triples avec lui. De nouvelles expériences nous ont confirmé dans cette opinion. Nous avons trouvé que le gaz muriatique oxygéné sec n'était point décomposé par les gaz sulfureux, oxyde d'azote, oxyde de carbone, ni même par le gaz nitreux, pourvu qu'ils fussent aussi parfaitement secs ; et qu'il était décomposé instantanément par les mêmes gaz, au moyen de l'eau. Le gaz nitreux seul mêlé avec l'acide muriatique oxygéné, en a un peu altéré la couleur, et l'a fait passer au vert légèrement orangé ; mais comme nous avions remarqué que plus ces deux gaz étaient secs et purs, moins le changement de couleur était marqué, nous ne doutons pas qu'on ne doive l'attribuer à un peu d'eau ou d'oxygène....

« Nous avons fait deux mélanges d'environ un demi-litre de gaz muriatique oxygéné et autant de gaz hydrogène, que nous savions n'agir que lentement l'un sur l'autre ; nous en avons mis un dans une obscurité parfaite, et nous avons exposé l'autre à la lumière du soleil, qui ce jour-là était très faible. Au bout de plusieurs jours, le premier mélange était coloré en vert, et paraissait n'avoir subi aucune altération ; le second, au contraire, avait été complètement décoloré en moins d'un quart d'heure, et était presque entièrement décomposé. Ne pouvant plus douter, d'après ces expériences, de l'influence de la lumière sur la combinaison des deux gaz, et jugeant par la rapidité avec laquelle elle s'était opérée, que si la lumière eût été beaucoup plus vive, elle se serait opérée bien plus vite encore, nous avons fait de nouveaux mélanges, soit de gaz hydrogène et de gaz muriatique oxygéné, soit de ce dernier et de gaz oléfiant, et nous les avons placés dans une obscurité parfaite, attendant quelques moments d'une lumière vive. Deux jours après avoir fait les mélanges, nous avons pu les exposer au soleil. A peine y ont-ils été exposés qu'ils se sont enflammés subitement avec une détonation des plus vives, et que les vases ont été réduits en éclats et projetés très loin......

« Nous avions reconnu précédemment qu'on ne pouvait point décomposer les muriates secs par l'acide boracique vitreux ; mais voyant par nos expériences que l'acide muriatique ne pouvait être obtenu à l'état gazeux qu'au moyen de l'eau, nous avons repris ces décompositions en faisant intervenir l'action de ce liquide, et nous les avons opérées très facilement.

« Nous avons d'abord mêlé du charbon ordinaire avec du muriate d'argent fondu, et nous les avons exposés à la chaleur dans un tube de verre fermé par un bout. Avant que le tube fût rouge, il s'est dégagé d'abondantes vapeurs de gaz muriatique, et l'argent s'est trouvé réduit. Nous avons alors calciné du

charbon au plus violent feu de forge que nous ayons pu produire, et nous en avons mis dix grammes dans une cornue de porcelaine, avec le double de muriate d'argent fondu. Lorsque la cornue a été rouge, nous avons obtenu un peu d'acide muriatique et de gaz inflammable brûlant en bleu; mais quoique nous ayons augmenté le feu jusqu'au point de faire affaisser la cornue, il n'y a eu que 3 gr. de muriate d'argent décomposés; car tout l'acide recueilli et précipité n'a produit que cette quantité de muriate, et nous avons trouvé à peu près le reste dans la cornue. La plombagine fortement calcinée nous a donné des résultats semblables. La décomposition du muriate d'argent par le charbon et la plombagine poussés au plus grand feu, ayant été incomplète, tandis que le charbon ordinaire, qui retient beaucoup d'hydrogène, l'opère si complètement, il faut conclure que c'est à l'hydrogène retenu par le charbon et la plombagine, à la plus haute température, qu'il faut attribuer le gaz muriatique que nous avons obtenu, et que le carbone pur ne pourrait pas décomposer le muriate d'argent. Le muriate de mercure se comporte comme ce dernier; mais sa volatilité ne permet pas de l'exposer avec le charbon à des températures aussi élevées.

« Enfin, voyant par ces résultats que l'acide muriatique ne se dégageait que lorsqu'il pouvait se former de l'eau nécessaire à sa constitution gazeuse, nous avons mis du muriate d'argent fondu et du charbon fortement calciné dans un tube de verre luté et communiquant avec une cornue dans laquelle était de l'eau. La chaleur ayant été portée jusqu'au rouge, le sel n'a pas été décomposé pendant qu'on n'a point fait passer de vapeur; mais à l'instant que l'eau est entrée en ébullition, le gaz muriatique s'est dégagé très abondamment, et la décomposition du muriate a été complète en peu de temps.....

« L'acide boracique vitreux ne décompose ni le muriate d'argent fondu, ni celui de baryte, ni celui de soude; tandis que si, à une température rouge, on fait passer de la vapeur d'eau sur un mélange d'un de ces sels et d'acide boracique, le gaz muriatique se dégage très abondamment, et il se forme des borates......

« Si l'on parvient à décomposer quelques muriates terreux par la chaleur, ce n'est que parce qu'ils renferment de l'eau. Ainsi dans quelques circonstances qu'on cherche à obtenir le gaz muriatique, on ne peut y parvenir qu'au moyen de l'eau. Plusieurs autres acides, tels que l'acide sulfurique et l'acide nitrique, ne peuvent exister sans eau dans le plus grand état de concentration, et elle paraît être le lien qui unit leurs éléments; mais elle joue un rôle beaucoup plus important dans l'acide muriatique. Le gaz muriatique oxygéné n'est pas, en effet, décomposé par le charbon, et on pourrait d'après ce fait et ceux qui sont rapportés dans ce mémoire, supposer que ce gaz est un corps simple. Les phénomènes qu'il présente s'expliquent assez bien dans cette hypothèse; nous ne chercherons point cependant à la défendre, parce qu'il nous semble qu'ils s'expliquent encore mieux en regardant l'acide muriatique oxygéné comme un corps composé » (*Mémoires de la société d'Arcueil).*

Gay-Lussac et Thénard étaient les élèves de Berthollet, Fourcroy et Chaptal, pour lesquels la théorie de Lavoisier était une seconde religion; aussi ne commen-

cèrent-ils à énoncer la simplicité de l'acide muriatique oxygéné que comme une simple hypothèse. Davy, qui n'était pas retenu par le respect dû à la mémoire de Lavoisier, et qui même combattait assez volontiers les théories de l'illustre chimiste français, fut plus hardi et n'hésita pas à regarder l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple, et l'acide muriatique comme un composé de ce gaz avec l'hydrogène. C'est dans un mémoire lu devant la société Royale de Londres, le 15 novembre 1810, que Davy fit connaître les expériences qui l'avaient amené à ce résultat important. Voici les conclusions de ce mémoire.

« Le gaz oxymuriatique se combine avec les corps inflammables pour former de simples composés binaires ; et dans ces cas, s'il agit sur des oxydes, il produit le dégagement de leur oxygène, ou le force d'entrer dans de nouvelles combinaisons.

« Si l'on dit que l'oxygène résulte de la décomposition du gaz oxymuriatique, et non pas des oxydes, je demanderai pourquoi l'oxygène dégagé est toujours en même quantité que celui contenu dans l'oxyde, et pourquoi dans quelques cas, tels que ceux des peroxydes de potassium et de sodium, il n'est point en rapport avec la quantité de gaz oxymuriatique employé.

« Si dans ce dernier gaz il existe une matière acide combinée avec l'oxygène, elle devrait se manifester dans le fluide composé d'une proportion de phosphore avec deux de gaz oxymuriatique; car ce fluide, dans une telle supposition, devrait contenir de l'acide muriatique (d'après l'ancienne hypothèse, exempt d'eau), et de l'acide phosphorique ; mais cette substance n'a point d'effet sur le papier de tournesol, et n'agit point dans les circonstances ordinaires sur les bases alcalines fixes, telles que la chaux vive et la magnésie. Le gaz oxymuriatique, de même que l'oxygène, doit être combiné avec une grande quantité d'une matière inflammable particulière, pour former un acide. S'il est uni avec le gaz hydrogène, il rougit instantanément le papier de tournesol le plus sec, quoique le composé soit gazeux. Bien différent des acides, il dégage l'oxygène des protoxydes, et se combine avec les peroxydes.

« Lorsque le potassium est brûlé dans le gaz oxymuriatique, l'on obtient un composé sec. Si l'on emploie le potassium combiné avec l'oxygène, tout l'oxygène est expulsé, et il se forme le même composé que dans le cas précédent. Il est contraire à une saine logique de dire que cette quantité précise d'oxygène est dégagée d'un corps que nous ignorons être composé, tandis que nous sommes certains de l'existence de cet oxygène dans un autre cops ; et tous les autres cas sont semblables...

« Ayant chauffé le gaz acide muriatique en contact avec le peroxyde de manganèse sec, j'ai trouvé qu'il se formait de l'eau avec rapidité, qu'il y avait du gaz oxymuriatique produit, et que le peroxyde devenait brun. Maintenant, comme l'on sait que le gaz acide muriatique est une combinaison de gaz oxymuriatique et d'hydrogène, il n'y a point d'explication simple du résultat précédent, si ce n'est de dire que l'hydrogène de l'acide muriatique s'est combiné avec l'oxygène du peroyde pour former de l'eau.

« Schéele a expliqué le pouvoir de blanchir qu'a le gaz oxymuriatique, en supposant qu'il détruisait les couleurs par sa combinaison avec le phlogistique.

Berthollet a considéré ce gaz comme fournissant de l'oxygène. J'ai fait une expérience qui semble prouver que ce gaz seul est incapable d'altérer les couleurs végétales, et que son action dans le blanchiment dépend entièrement de sa propriété de décomposer l'eau et d'en rendre libre l'oxygène.

« J'ai rempli de gaz oxymuriatique un globe de verre contenant du muriate de chaux sec en poudre. J'ai introduit dans un autre globe contenant aussi du muriate de chaux sec, un peu de papier sec, teint avec le tournesol, et chauffé convenablement ; après quelque temps, le dernier globe fut vidé d'air, et réuni au premier, contenant le gaz oxymuriatique, et par un jeu approprié de robinets, le papier fut exposé à l'action du gaz. Aucun changement de couleur n'eut lieu, et après trois jours à peine pouvait-on apercevoir quelque altération.

« Du papier semblablement séché, et introduit dans le gaz qui n'avait pas été exposé au muriate de chaux, fut blanchi instantanément.

« Le même changement arriva, mais plus lentement au papier non séché préalablement et mis au contact du gaz sec...

« Le potassium, le sodium, le calcium, le strontium, le baryum, le zinc, le mercure, l'étain, le plomb, et probablement l'argent, l'antimoine et l'or, paraissent avoir une plus grande attraction pour le gaz oxymuriatique que pour l'oxygène...

« Appeler *acide oxymuriatique* un corps que nous ne savons pas contenir de l'oxygène, et qui ne peut renfermer de l'acide muriatique dans sa constitution, c'est agir contre les principes de la nomenclature qui a adopté cette expression, et il semble nécessaire de la changer pour aider le progrès de la discussion, et répandre des idées justes sur ce sujet. Si l'illustre chimiste qui a découvert cette substance, l'avait désignée par quelque nom simple, il conviendrait d'y revenir ; mais la dénomination d'*acide marin déphlogistiqué* n'est guère admissible, vu l'état avancé de la science.

« Après avoir consulté quelques-uns des philosophes chimistes les plus distingués d'Angleterre, on a cru que le parti le plus convenable était de fonder le nom sur une des plus évidentes propriétés caractéristiques de la substance, savoir sa couleur, et en conséquence de l'appeler *chlorine, ou gaz chlorique*, mot dérivé du grec χλωρος...

« Il ne me paraît pas qu'il y ait aucune raison de changer le nom d'*acide muriatique*, en l'appliquant au composé d'hydrogène et de gaz oxymuriatique... »

La théorie de Davy ne trouva guère de partisans ; Muray, professeur de chimie à Edimbourg, persista à soutenir que le chlore était un composé d'oxygène et d'acide muriatique sec. Il publia, dans le journal de Nicholson, une série d'articles pour défendre l'ancienne théorie. Davy chargea son frère d'y répondre. « Cette controverse, dit John Davy, quoique conduite avec une chaleur et une âcreté inutile, ne fut cependant pas tout-à-fait sans résultats. Elle fit découvrir deux gaz nouveaux, l'*euchlorine* (acide hypochloreux), composé de chlore et d'oxygène, et le *phosgène*, composé de chlore et d'oxyde de carbone. Ces deux gaz, que Murray avait rencontrés dans ses expériences, et dont il ignorait la composition, était en grande partie la cause de l'erreur qu'il soutenait ».

Gay-Lussac et Thénard, qui, les premiers, avaient annoncé que les réactions du gaz muriatique oxygéné s'expliquent bien si on le considère comme un corps simple, se rencontrèrent cependant parmi les adversaires de Davy.

« Davy pense, disent-ils dans leurs *Recherches physico-chimiques* (1811) qu'il est très difficile d'expliquer certaines réactions en regardant le gaz oxymuriatique oxygéné comme un corps composé, et qu'il est très facile au contraire de s'en rendre compte en le regardant comme un corps simple. Nous ne pouvons partager son opinion ; il nous semble que l'explication qu'on peut en donner dans la première hypothèse est plus simple et plus d'accord avec l'analogie générale que celle qu'on peut en donner dans la seconde ».

Mais un peu plus tard, en 1814 dans son *Mémoire sur l'iode*, Gay-Lussac revendiqua, pour Thénard et pour lui, l'honneur d'avoir, les premiers, considéré l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple. « Nous avons établi les premiers, M. Thénard et moi, par une série nombreuses d'expériences qui nous sont propres, que l'on pouvait considérer l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple, parce qu'il n'y avait aucun moyen direct d'y démontrer la présence de l'oxygène. Nous avions même développé cette hypothèse dans le mémoire que nous lûmes à la Société d'Arcueil, le 26 février 1809 ; mais elle parut si extraordinaire, que M. Berthollet nous engagea à l'énoncer avec la plus grande réserve. En effet, quoique M. Davy ait avancé dans son mémoire sur l'acide muriatique oxygéné que cette hypothèse était celle de Schéele, elle était entièrement nouvelle, et elle ne parut extraordinaire, que parce qu'elle était en opposition avec une manière de voir fortifiée par une longue habitude et par de très beaux travaux. C'était avoir fait un grand pas vers la connaissance de l'acide muriatique oxygéné que d'avoir heurté les opinions reçues sur la nature de cet acide ; car c'est ici le cas de dire, qu'il est bien plus facile de trouver une vérité nouvelle, que de reconnaître une vieille erreur, et nous réclamons comme notre propriété, d'avoir les premiers découvert que l'acide muriatique oxygéné pouvait être considéré comme un corps simple. M. Davy, en adoptant la conclusion que nous avions tirée de nos expériences, n'a rien ajouté à son degré de certitude ; mais nous devons avouer qu'il lui a donné des développements, et que par l'influence de son grand talent, il a beaucoup contribué à la propager. Je dois observer cependant que M. Dulong et M. Ampère l'avaient adoptée longtemps avant M. Davy, et que moi-même, je l'avais toujours présentée comme la plus probable dans les cours de chimie que j'ai faits à l'Ecole polytechnique ».

ACIDE CHLORHYDRIQUE

Dans l'antiquité, on mettait déjà à profit certaines réactions de l'acide chlorhydrique, quoiqu'on ignorât complètement son existence ; ainsi, dans le procédé de cémentation de l'or argentifère au moyen du sel commun et du vitriol ou de l'alun (Voir *séparation de l'or et de l'argent*), c'est en réalité l'acide chlorhydrique qui jouait le rôle principal.

L'acide chlorhydrique se trouve décrit, pour la première fois, au XVe siècle,

par Basile Valentin dans son « *Char triomphal de l'antimoine.* » Il le préparait au moyen de sel et d'acide sulfurique. Il lui donna le nom de « *spiritus salis.* » Il l'employait pour obtenir le *beurre d'antimoine.*

Au XVI[e] siècle, Libavius indiqua sa préparation au moyen du sel et de l'argile.

Boyle le préparait en soumettant à une forte chaleur un mélange de limaille de fer, de sel commun et d'eau.

Mais ce fut Glauber qui, au XVII[e] siècle, indiqua, pour préparer cet acide, le procédé suivi encore aujourd'hui, c'est-à-dire la distillation du sel marin avec l'acide sulfurique. Il semble avoir connu la nature gazeuse de cet acide, puisqu'il fait observer qu'on ne l'obtient pas à l'état liquide, à moins de lui associer de l'eau. Il le nommait *esprit de sel* ou *acide marin.*

On l'obtint aussi, pendant longtemps, en distillant du sel marin avec de l'argile. « L'esprit de sel, dit Lemery, est une liqueur fort acide qu'on retire du sel commun par la distillation. Faites dessécher du sel sur un petit feu, ou au soleil, puis en réduisez deux livres en poudre subtile : mêlez-les exactement avec six livres d'argile ou de bol en poudre : faites de ce mélange une pâte dure avec ce qu'il faudra d'eau de pluie : formez-en des petites boules de la grosseur d'une noisette, que vous exposerez longtemps au soleil ; lorsqu'elles seront parfaitement sèches, mettez-les dans une grande cornue de grès ou de verre lutée, de laquelle un tiers demeure vide ; placez cette cornue dans un fourneau de réverbère clos, et y adaptez un grand ballon ou récipient, sans luter les jointures : donnez un feu très lent dans le commencement pour échauffer la cornue, et pour faire sortir goutte à goutte une eau insipide ; lorsque vous verrez à ces gouttes succéder quelques vapeurs blanchâtres, jetez ce qui sera dans le récipient, et l'ayant radapté, lutez exactement les jointures ; augmentez peu à peu le feu jusqu'à la dernière violence, et le continuez douze ou quinze heures en cet état, cependant le ballon sera échauffé et rempli de nuages blancs ; mais lorsqu'il se refroidira, et que ces nuages disparaîtront, l'opération sera achevée ; délutez les jointures vous trouverez une livre et demie d'esprit de sel dans le récipient ; versez-le dans une bouteille de grès ou de verre, que vous boucherez exactement avec de la cire. » (*Cours de chymie*).

Cavendish obtint le premier cet acide à l'état gazeux, et annonça ce résultat dans son mémoire sur les *airs factices*, publié en 1776 ; mais il négligea de rechercher la nature du fluide élastique qu'il était parvenu à recueillir.

En 1772, Priestley recueillit l'acide chlorhydrique à l'état gazeux, étudia ses principales propriétés, et constata son identité avec l'acide muriatique ordinaire.

« Ayant été extrêmement frappé, dit-il, du résultat d'une expérience de M. Cavendish, rapportée dans les Transactions philosophiques, par laquelle, quoiqu'il ne put, à ce qu'il dit, obtenir de l'air inflammable du cuivre au moyen de l'esprit de sel, il en avait obtenu une espèce d'air beaucoup plus remarquable, savoir, de l'air qui perdit son élasticité dès qu'il fut mis en contact avec l'eau ; j'eus une grande envie de m'en instruire par moi-même. Dans cette vue je fis ma première expérience dans le mercure, ce que je n'ai jamais manqué d'ob-

server dans tous les cas où je soupçonnais que l'air pourrait être absorbé par l'eau ou en être affecté d'une manière quelconque. Et j'eus bientôt, par ce moyen, une idée beaucoup plus distincte de la nature et des effets de cette dissolution curieuse.

« Je mis de la limaille de cuivre dans une petite fiole, avec une quantité d'esprit de sel, et l'ayant fait chauffer, je fis monter l'air, qui fut produit en abondance, dans un grand vaisseau rempli de mercure et plongé également dans du mercure. Le produit entier resta un temps considérable sans aucun changement de dimensions. J'y introduisis ensuite une petite quantité d'eau ; et les trois quarts du produit, qui était d'environ quatre mesures, disparurent bientôt, mais par degré, le mercure montant à mesure dans le vaisseau. J'y introduisis, après cela, une quantité considérable d'eau ; mais il n'y eut plus de diminution de l'air, et je trouvai que le résidu était inflammable......

« La dissolution du plomb dans l'acide marin est accompagnée des mêmes phénomènes que celle du cuivre dans le même acide ; environ les trois quarts de l'air produit disparaissent à l'admission de l'eau, et le résidu est inflammable.

« Les dissolutions du fer, de l'étain et du zinc dans l'acide marin furent suivies des mêmes effets que les dissolutions du cuivre et du plomb, mais dans un moindre degré : car avec le fer il ne disparut, à l'admission de l'eau, qu'un huitième de l'air produit, avec l'étain un sixième, et avec le zinc un dixième. Le résidu de l'air tiré du fer, dans cette occasion, brûla avec une flamme verte ou d'un bleu très léger.

« J'avais toujours regardé comme une chose très extraordinaire qu'une espèce d'air perdit son élasticité par le seul contact d'une substance quelconque, et je soupçonnai d'abord qu'il devait avoir été absorbé par l'eau que j'y avais admise ; mais il disparut une si grande quantité de cet air à l'admission d'une très petite quantité d'eau, que je ne pus m'empêcher de conclure que les apparences favorisaient la première hypothèse. Je trouvai cependant que lorsque j'introduisais une beaucoup moindre quantité d'eau renfermée dans un petit tube de verre, il ne disparaissait qu'une partie de l'air et encore très lentement, et qu'il en disparaissait davantage par une nouvelle admission d'eau. Cette observation ne permet pas de douter que cet air ne fut, à proprement parler, *absorbé* par l'eau, laquelle en étant une fois saturée, n'était pas capable d'en recevoir davantage.

« L'eau ainsi saturée avait un goût très acide, quoiqu'elle eut été assez délayée par l'eau, à travers laquelle j'avais retiré le tube qui la contenait ; elle dissolvait même très rapidement le fer et produisait de l'air inflammable. Cette dernière observation, d'accord avec celle qui suit, me conduisit à découvrir la nature de cet air remarquable.

« Ayant une fois employé une bonne quantité de cuivre et très peu d'acide marin, pour obtenir cette espèce d'air, je fus surpris de voir qu'il se produisait de l'air longtemps après que l'acide devait être censé saturé de métal, et je trouvai aussi que la proportion de l'air inflammable à celui qui était absorbé par l'eau diminuait continuellement, jusqu'à ce que, au lieu d'être un quart du tout,

comme je l'avais observé d'abord, elle n'était pas même un vingtième ; d'où je conclus que cet air subtil ne provenait point du cuivre, mais de l'esprit de sel ; et ayant répété sur le champ l'expérience avec l'acide seul, sans cuivre ni autre métal, j'obtins cet air en aussi grande abondance qu'auparavant. Il suit de là que cette espèce remarquable d'air n'est en effet rien de plus que la vapeur ou fumée de l'esprit de sel, laquelle paraît être de nature à ne pouvoir être condensé par le froid, comme la vapeur de l'eau et des autres fluides, et peut s'appeler très proprement *air acide.* »

Nous ne reviendrons pas ici sur les diverses opinions émises sur la constitution de l'acide chlorhydrique ; nous les avons déjà exposées, en effet, en nous occupant du chlore.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

Acide hypochloreux. — Berthollet eut l'idée de faire absorber le chlore par des solutions alcalines étendues ; il obtint ainsi des liqueurs donnant les mêmes réactions que le chlore sur les matières colorantes végétales, mais plus faciles à manier que le gaz ou la solution aqueuse.

« Lorsqu'on a saturé, dit Berthollet, une dissolution alcaline avec l'acide muriatique oxygéné, ou bien lorsqu'on a laissé un excès d'alcali, cette liqueur détruit promptement les couleurs végétales et fait effervescence avec l'alcali volatil : et cependant le sel oxygéné n'exerce aucune action ni sur les couleurs ni sur cet alcali ; il faut donc qu'il y ait une portion de l'acide oxygéné dans laquelle la transposition de l'oxygène n'ait pas eu lieu. Cette portion est maintenue dans son état naturel, probablement par l'affinité que l'eau a d'un côté avec elle, et d'un autre avec l'alcali ; de sorte qu'elle ne contracte qu'une union faible avec ce dernier. »

Mais à quel état se trouvait le chlore dans ces solutions alcalines ?

Berthollet admettait que le chlore se combinait directement avec la base et formait des chlorures d'oxydes qui subsistaient dans la liqueur jusqu'au moment où, celle-ci se concentrant, ils se dédoublaient en un chlorure métallique et en chlorate.

Barzélius démontra qu'il se forme un chlorure métallique, dès le commencement de la réaction. En effet, en dirigeant un courant de chlore dans une solution de carbonate de potasse saturée de chlorure de potassium, il constata que, dès le début de la réaction, la dissolution jouissait de la propriété de décolorer les teintures végétales, et qu'il se précipitait immédiatement du chlorure de potassium. Il en concluait, qu'en même temps qu'il s'était formé du chlorure de potassium qui, trouvant la liqueur déjà saturée, s'était précipité, il devait s'être produit un composé oxygéné de chlore différent du chlorate. Il donna à ce composé oxygéné du chlore le nom d'acide chloreux, et lui assigna pour formule ClO^3.

Soubeiran, en évaporant dans le vide une solution de *chlorure de soude*, obtint

des cristaux de sel marin et un résidu qui, étendu au volume primitif, en avait conservé la force décolorante.

Ce résidu devait donc contenir tout l'oxygène qui était uni primitivement au sodium du chlorure précipité, et cet oxygène devait se trouver combiné, dans la solution décolorante, non à la soude, mais au chlore. Cette expérience de Soubeiran était donc venu confirmer l'idée émise par Berzélius.

Enfin, en 1834, Balard parvint à isoler cet acide et à déterminer la composition ; il lui donna la formule ClO.

Pour obtenir ce composé, il décomposait par l'acide carbonique une solution de chlorure de chaux ; il se formait ainsi une dissolution étendue d'acide hypochloreux qui, distillée dans le vide, fournit l'acide hypochloreux.

Acide chloreux.— L'acide chloreux a été découvert, en 1843, par Millon. L'acide hypochlorique donne, avec les bases alcalines, un chlorate ; Millon établit qu'il se forme simultanément un nouveau sel (chlorite), dans lequel le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 3 à 1 ; la réaction peut être représentée ainsi :

$$2\,ClO^4 + 2KO = KO.\,ClO^5 + KO.\,ClO^3$$

Lorsqu'on verse de la potasse en dissolution dans une solution d'acide hypochlorique, la liqueur devient d'un rouge brun particulier, coloration due à la formation d'un chlorite de potasse ; celle-ci disparaît à mesure que la proportion de potasse augmente, et alors il se forme du chlorate de potasse qui se dépose.

« J'ai voulu, dit Millon, éviter la formation de ce dernier produit, afin d'obtenir la combinaison des alcalis avec l'acide hypochlorite annoncé par M. Martens. Dans cette intention, je plongeai une solution de potasse au milieu d'un mélange réfrigérant, et je n'y fis tomber l'acide hypochlorique liquéfié que goutte à goutte. Je continuai la réaction pendant plusieurs heures, et néanmoins le chlorate de potasse se forma.

« Je remplaçai l'acide hypochlorique par son hydrate et par sa solution ; je versai la solution alcaline dans la solution acide, en évitant l'élévation de température, en agissant toujours avec la même lenteur ; et le résultat fut le même encore : le dépôt de chlorate eut lieu.

« Il me fut donc impossible d'obtenir le composé de M. Martens. La liqueur renfermait néanmoins un sel particulier distinct des chlorates, et des chlorates mélangés aux chlorures ; car un acide faible, sulfurique ou nitrique, dégageait un gaz jaune qui rappelait fortement l'acide hypochlorique. Jusqu'ici les réactions s'accordaient assez avec les opinions qu'on s'était anciennement faites de l'action de ClO^4 sur les alcalis. On supposait, en effet, qu'il se formait dans l'action des alcalis du chlorate et du chlorure provenant de l'acide chloreux décomposé et aussi du chlorite, sel assez mal défini néanmoins pour que certains chimistes en niassent l'existence.

« Mais lorsque je recherchai l'existence d'un chlorure dans la liqueur qui surnageait le chlorate de potasse, il me fut impossible d'en rien découvrir. Le nitrate d'argent formait bien un précipité blanc jaunâtre ; mais ce précipité faisait

effervescence avec l'acide nitrique et se dissolvait dans l'eau bouillante d'où il se déposait par le refroidissement en paillettes jaunes et brillantes.

« J'analysai le sel d'argent et lui trouvai pour formule $ClO^3.AgO$.

« Je saturai avec lenteur une solution concentrée de potasse caustique par l'acide hypochlorique liquéfié; le dépôt de chlorate fut très abondant, la liqueur surnageante renfermait le chlorite de potasse qui est déliquescent ; je séparai aussi exactement que possible le chlorate du chlorite, je convertis de part et d'autre en chlorure, et je trouvai de chaque côté une quantité de chlorure de potassium sensiblement égale.

« J'ai découvert plus tard un sel de plomb ayant la même formule que celui d'argent, $ClO^3.PbO$; ce sel, qui est insoluble, m'a fourni un moyen très exact d'établir la composition de ClO^4 et son dédoublement au contact des bases.

« J'ai procédé de la manière suivante : après avoir liquéfié l'acide hypochlorique, j'ajoute trente à quarante fois son volume d'eau refroidie ; je tiens le tout plongé dans un vase contenant de l'eau à 0° ; puis j'ajoute goutte à goutte dans le flacon renfermant l'eau et l'acide hypochlorique, une solution assez concentrée de potasse très-pure. Il faut plus d'une heure pour saturer exactement 2 grammes environ d'acide hypochlorique. la réaction ne s'opérant entre l'acide et l'alcali qu'avec une lenteur extrême ; on s'arrête lorsque la liqueur présente une légère coloration d'un jaune verdâtre qui indique quelques traces d'acide en excès. Si la liqueur, au bout d'une demi-heure, devenait incolore, il faudrait y rajouter de l'acide hypochlorique tenu en réserve. Il arrive ordinairement que le chlorate de potasse se forme en paillettes cristallines; on ajoute alors une quantité d'eau suffisante pour le dissoudre, puis on fractionne la liqueur en deux parties égales.

« L'une est précipitée par du nitrate de plomb parfaitement neutre: il se forme un précipité blanchâtre qui devient promptement jaune et cristallin. C'est du chlorite de plomb, $ClO^3.PbO$, que l'on recueille et que l'on dose.

« L'autre partie est convertie en chlorure par un excès d'acide hypochlorique, et mise à évaporer. Lorsque la liqueur est réduite, on l'introduit dans un creuset de platine taré, et l'on chauffe jusqu'à fusion du chlorure de potassium.

« On trouve alors que le chlorure de potassium représente deux fois autant de chlore que le chlorite de plomb, ce qui doit être, puisqu'à l'aide du nitrate de plomb on n'a précipité que le chlore à l'état de chlorite, c'est-à-dire la moitié de celui qui est contenu dans la solution fractionnée. »

Millon indiqua le procédé suivant pour préparer l'acide chloreux: on introduit dans un ballon de 3 à 400 centimètres cubes, qu'on remplit presque jusqu'au col, un mélange formé de :

Acide tartrique.	1
Chlorate de potasse . .	4
Acide nitrique	6
Eau	8

On introduit d'abord l'acide tartrique et le chlorate de potasse grossièrement mêlés, sans pulvérisation, et l'on verse ensuite l'acide nitrique et l'eau préala-

blement mélangés. On adapte le reste de l'appareil, et le gaz desséché sur du chlorure de calcium, tombe dans des flacons secs, ou bien se rend dans un appareil de Woolf pour se dissoudre dans l'eau.

La réaction se fait d'elle-même si l'on attend quelques instants ; mais on peut sans craindre la commencer en mettant un seul charbon allumé dans le ballon. On chauffe ensuite de manière à ne pas dépasser la température de + 45 à + 50°. L'opération est terminée quand le mélange se décolore. Dans cette réaction, l'acide chloreux est mélangé d'acide carbonique.

Lorsqu'on veut obtenir l'acide chloreux exempt d'acide carbonique, il faut remplacer l'acide tartrique par l'acide arsénieux ; les proportions sont alors les suivantes :

Acide arsénieux. . . .	15
Chlorate de potasse. .	20

pulvérisés finement et mélangés avec :

Acide nitrique	60
Eau.	20

Le tout est introduit dans un ballon de même capacité que le précédent et rempli de même jusqu'au col ; on chauffe avec les mêmes précautions, ou mieux au bain-marie.

Les principales propriétés de l'acide chloreux ont été étudiées par Millon (*Annales de chimie*, 1843, tome VII).

Acide hypochlorique. — Cet acide a été découvert, en 1815, par Davy, qui lui donna le nom de d'*euchlorine*. « La découverte, dit-il, que j'ai appris avoir été faite par M. Gay-Lussac, savoir qu'un acide particulier, qu'il appelle *acide chlorique*, peut être obtenu en décomposant l'hyperoxymuriate de baryte (chlorate de baryte), par l'acide sulfurique, m'a porté à examiner l'action des acides sur les hyperoxymuriates, dans de nouvelles circonstances.

« Si l'on verse 30 à 40 parties d'acide sulfurique dans un verre sur 1 partie d'hyperoximuriate de potasse sec, et si l'on agite le sel dans l'acide, il ne se manifeste qu'une très faible effervescence ; l'acide prend une couleur orangée foncée, et il se produit des fumées blanches mêlées de fumées orangées, qui remplissent la partie supérieure du verre, et dont le goût, tout particulier, n'est pas désagréable.

« J'ai essayé de me procurer la substance qui colore l'acide sulfurique pendant son action sur l'hyperoxymuriate de potasse, et après plusieurs opérations manquées, dans lesquelles il y a eu explosion, je suis enfin parvenu au procédé suivant : De l'hyperoxymuriate de potasse sec en poudre fut mêlé avec une petite quantité d'acide sulfurique, et ces deux substances furent broyées avec une spatule de platine, jusqu'à ce qu'elles formassent une masse solide, d'une couleur orangée brillante. Cette masse fut introduite dans une petite cornue de verre, et exposée à la chaleur graduée d'un bain-marie. Il se dégagea un fluide élastique vert-jaunâtre, qui était absorbé rapidement par l'eau en lui donnant sa couleur, mais qui n'agissait pas sensiblement sur le mercure.

« Pour faire cette expérience sans danger, il ne faut pas employer plus de 2

à 3 gr. d'hyperoxymuriate de potasse. Il faut très soigneusement écarter la présence des matières combustibles, et ne pas porter l'eau à la température de son ébullition ; ce qui s'obtient facilement en la mêlant à de l'alcool. Dans le moment où on fait le mélange, il se forme des fumées blanches, épaisses, sans production apparente de chaleur ; il se dégage alors une petite quantité du gaz orangé ; mais la plus grande partie de ce gaz reste combinée avec l'acide sulfurique dans la masse solide, et il faut employer la chaleur pour le dégager. »

A peu près vers la même époque, le comte Frédéric Stadion découvrit, de son côté, l'acide hyperchlorique.

« M. le comte Stadion, dit Gay-Lussac, m'avait fait l'honneur de m'écrire pour m'annoncer qu'il avait obtenu un gaz nouveau et un acide plus oxygéné que l'acide chlorique, en décomposant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique. Comme son analyse du gaz nouveau, qui est un deutoxyde de chlore, n'était pas d'accord avec celle que j'avais faite de la même substance, je m'étais proposé de répéter les expériences de M. le comte Stadion avant de les faire connaître dans ce journal (*Annales de chimie*). Mais je viens de recevoir une lettre de sir Humphry Davy dans laquelle il me marque qu'il a constaté l'existence du nouvel acide, et je m'empresse de mettre un terme à un silence qui désormais serait blâmable, et de rendre à M. le comte Stadion toute la justice due à une belle découverte à laquelle il a été conduit non par le hasard, mais par une rare sagacité. On ne peut lui contester d'avoir le premier découvert l'acide chlorique oxygéné ; mais il n'est pas également certain que la découverte du gaz obtenu en décomposant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique lui appartienne. Le Mémoire de sir Humphry Davy, sur le même objet, a été lu à la Société Royale le 4 mai 1815, et celui de M. le comte Stadion, qui n'a pas de date certaine, n'a paru que longtemps après. Il est au moins très vraisemblable que cette découverte a été faite, de part et d'autre, à peu près dans le même temps. »

Le comte Stadion s'exprime ainsi pour annoncer sa découverte : « On sait avec quelle rapidité l'acide sulfurique décompose le chlorate de potasse. Lorsqu'on opère sur de petites quantités avec la précaution de fondre et de laisser refroidir le sel dans la cornue, avant d'ajouter l'acide, l'action est peu violente, et il se dégage, à une température convenable, un gaz que l'on peut recueillir sur le mercure, et que nous désignerons par le nom de *deutoxyde de chlore*. Le résidu contient du sulfate de potasse et un sel inconnu peu soluble, formé par un acide nouveau (acide perchlorique). »

Acide chlorique. — Berthollet avait désigné sous le nom de *muriate oxygéné de potasse* un sel que l'on obtient en belles lames cristallines, quand on sature de chlore une dissolution concentrée de potasse. C'est ce sel qu'on désigne aujourd'hui sous le nom de chlorate de potasse.

Gay-Lussac, en 1814, isola l'acide chlorique : « J'ai préparé, dit-il, une certaine quantité de muriate suroxygénée de baryte (chlorate de baryte). Dans une dissolution étendue de ce sel, j'ai versé de l'acide sulfurique faible ; et quoique n'ayant mis que quelques gouttes d'acide qui étaient loin d'avoir saturé toute

la baryte qui était dans la dissolution, le liquide est devenu très sensiblement acide, et il ne s'est dégagé aucune bulle d'oxygène. En continuant à ajouter l'acide sulfurique avec précaution, je suis parvenu à avoir un liquide acide entièrement exempt d'acide sulfurique et de baryte, et ne précipitant point le nitrate d'argent : c'était l'acide chlorique en dissolution dans l'eau. »

Acide perchlorique. — L'acide perchlorique a été découvert par le comte Stadion (Voir acide hypochlorique) : « Ayant desséché, dit Stadion, et réduit en poudre fine une certaine quantité de chlorate de potasse, je le verse par petites parties sur un poids double d'acide sulfurique concentré. Je laisse ensuite le mélange agir pendant 24 heures en le remuant fréquemment, et j'achève sa décomposition en le tenant sur un bain-marie jusqu'à ce qu'il ait entièrement perdu sa couleur et son odeur. J'ajoute alors de l'eau pour délayer l'acide sulfurique libre, et je jette toute la masse sur un filtre, où elle est lavée avec de petites portions d'eau froide jusqu'à ce qu'elle ait perdu sa saveur acide. Il reste sur le filtre un sel dont le poids est égal à 0,28 de celui du chlorate employé...

« Le nouveau sel, auquel je donnerai le nom de *chlorate oxygéné de potasse,* mêlé avec son poids d'acide sulfurique étendu d'un tiers d'eau, se décompose au moyen de la chaleur. A la température d'environ 140°, il ne passe d'abord que de l'eau ; mais, ensuite, il se montre des vapeurs blanches qui se condensent dans le récipient en un liquide acide. Lorsqu'il ne s'est plus rien dégagé, j'ai augmenté le feu : les vapeurs blanches ont paru de nouveau et, comme elles étaient accompagnées de chlore, j'ai suspendu l'opération.

« Le liquide acide du récipient, que j'appellerai *acide chlorique oxygéné,* contenant un peu d'acide sulfurique et d'acide hydrochlorique, j'ai séparé le premier avec l'eau de baryte, et le second avec l'oxyde d'argent. On peut aussi obtenir cet acide en exposant à l'action de la pile, entre deux fils de platine, une solution aqueuse de deutoxyde de chlore. »

IODE

Un salpêtrier de Paris, Courtois (1), qui demeurait rue du Regard, découvrit, en 1811, dans les eaux-mères des cendres de varech, une matière solide noirâtre, dont il ébaucha l'étude. Mais, détourné des travaux de laboratoire par les soins qu'exigeait une fabrication très active de salpêtre et de plusieurs autres produits, il engagea Clément à continuer ses recherches ; celui-ci en communiqua les résultats à l'Académie des sciences le 6 décembre 1813.

« Les eaux-mères des lessives de varech, dit Clément, contiennent en assez

(1) « Courtois, dit M. Frémy, qui était un ami de mon père, que j'ai vu, à la fin de sa vie essayer de produire artificiellement les alcalis organiques, avait obtenu l'iode très pur ; il en donnait des échantillons à tous les chimistes ; il montrait son action corrosive sur les corps organiques et les vapeurs violettes qu'il produisait en se volatilisant sur les charbons.

« On a été injuste pour Courtois, en le traitant de simple salpêtrier ; c'était un chimiste très habile ; on aurait dû le récompenser après sa découverte de l'iode et ne pas le laisser dans la misère. »

grande quantité une substance très singulière et bien curieuse ; on l'en retire avec facilité : il suffit de verser de l'acide sulfurique sur les eaux-mères, et de chauffer le tout dans une cornue dont le bec est adapté à une allonge, et celle-ci à un ballon. La substance qui s'est précipitée sous la forme d'une poudre noire brillante, aussitôt après l'addition de l'acide sulfurique, s'élève en vapeur d'une superbe couleur violette quand elle éprouve la chaleur ; cette vapeur se condense dans l'allonge et dans le récipient, sous la forme de lames cristallines très brillantes et d'un éclat égal à celui du plomb sulfuré cristallisé ; en lavant ces lames avec un peu d'eau distillée, on obtient la substance dans son état de pureté.

« La couleur admirable de la vapeur de cette matière suffit pour la faire distinguer de toutes celles connues jusqu'à présent ; mais elle a beaucoup d'autres propriétés remarquables qui rendent cette découverte intéressante.

« Elle est due à M. Courtois, salpêtrier à Paris, qui en fit part à MM. Désormes et Clément, il y a environ 18 mois, en les engageant à poursuivre les recherches qu'il avait commencées. »

Clément fit connaître quelques propriétés de l'iode, mais ses occupations ne lui permirent pas d'en continuer l'étude. Cependant, il était encore occupé de ses recherches lorsque Davy, qui, par une faveur spéciale de Napoléon I[er], avait obtenu la permission de traverser la France pour se rendre en Italie, arriva à Paris.

« Clément crut ne pouvoir mieux accueillir un savant aussi distingué, dit Gay-Lussac, qu'en lui montrant la nouvelle substance qu'il n'avait encore montrée qu'à MM. Chaptal et Ampère. Je rapporte ces circonstances pour répondre à l'étrange assertion que l'on trouve dans le journal de MM. Nicholson et Tilloch, n° 189, page 69 : « Il paraît que l'iode a été découvert depuis environ deux ans, « mais, tel est l'état déplorable de ceux qui cultivent les sciences en France, qu'on « n'en avait rien publié jusqu'à l'arrivée de notre philosophe dans ce pays. » C'est de M. Davy dont il parle. Peu de temps après avoir montré l'iode à M. Davy et lui avoir communiqué le résultat de ses recherches, M. Clément lut sa note à l'Institut et la termina en annonçant que j'allais les continuer. Le 6 décembre, je lus, en effet, à l'Institut une note qui fut imprimée dans le *Moniteur* du 12 décembre et qui l'a été ensuite dans les *Annales de chimie*, tome LXXXVIII, p. 311. Je ne rappellerai point ici que les résultats qu'elle renferme ont déterminé la nature de l'iode, et que j'y ai établi que cette substance est un corps simple analogue au chlore ; personne n'a contesté jusqu'à présent, que je n'aie fait connaître, le premier, la nature de l'iode, et il est certain que M. Davy n'a publié ses résultats que plus de huit jours après avoir connu les miens. »

A la fin de la note de Gay-Lussac, lue à l'Institut le 6 décembre 1813, on trouve, en effet, le passage suivant :

« D'après cet exposé l'on ne peut s'empêcher de comparer l'iode au chlore, et le nouvel acide (formé par l'iode et l'hydrogène) à l'acide muriatique. Il est aussi bien remarquable que l'hydrogène soit constamment nécessaire pour faire passer l'iode à l'état d'acide. Il semble que cette substance joue dans la nature, pour une certaine classe de corps, le même rôle que l'oxygène pour une autre.

Tous les phénomènes dont on vient de parler peuvent s'expliquer en supposant que l'iode est un élément, et qu'il forme un acide en se combinant avec l'hydrogène ; ou bien que ce dernier acide est un composé d'eau et d'une base inconnue, et que l'iode est cette même base unie à l'oxygène. La première hypothèse nous paraît, d'après les faits précédents, plus probable que l'autre, et elle sert en même temps à donner plus de vraisemblance à celle dans laquelle on considère l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple. En l'adoptant, le nom qui conviendrait au nouvel acide serait celui d'*acide hydriodique* ».

Davy, dans une lettre adressée de Florence à John Davy et datée du 18 mars 1814, s'exprime ainsi : « L'iode a été pendant deux ans à l'état embryonnaire. Je vins à Paris, Clément me pria de l'examiner ; il croyait que c'était un corps composé, produisant de l'acide muriatique. J'y travaillai quelque temps ; je déterminai que c'était un corps nouveau, et qu'il produit un acide particulier en se combinant avec l'hydrogène. J'en fis part à Gay-Lussac, à Ampère et à d'autres chimistes. Le premier prit immédiatement « la parole du seigneur de la bouche du serviteur » et il traita ce sujet comme il avait traité le potassium et le bore. Le mémoire *sur l'iode,* que j'ai envoyé à la Société Royale, je l'ai écrit avec l'approbation de Clément, et une note publiée dans le *Journal de physique,* établit mes droits de priorité ».

Voici la lettre de Davy, qui fut publiée le 12 décembre dans le *Journal de physique,* puis lue à l'Institut le 13 décembre 1813 :

Lettre de M. Humphry Davy sur la nouvelle substance découverte par M. Courtois dans le sel de vareck, adressée à M. le chevalier Cuvier :

Paris, 11 décembe 1813.

« Monsieur,

« Je vous ai dit, il y a huit jours, que je n'avais pas pu découvrir l'acide muriatique dans aucun des produits de la nouvelle substance découverte par M. Courtois dans le sel de vareck, et que je regardai l'acide qu'y a fait naître le phosphore dans les expériences de MM. Désormes et Clément, comme un composé de cette nouvelle substance et d'hydrogène, et la substance elle-même comme un corps nouveau, jusqu'à présent indécomposé et appartenant à la classe des substances qui ont été nommées acidifiantes ou entretenant la combustion. Vous m'avez fait l'honneur de me demander communication de mes idées par écrit. Plusieurs chimistes s'occupant aujourd'hui de cet objet, il est probable qu'une partie de mes conclusions auront été également trouvées par eux et principalement par M. Gay-Lussac dont la sagacité et l'habileté doivent nous faire espérer une histoire complète de cette substance ; mais puisque vous pensez qu'une comparaison de différentes vues et d'expériences faites d'après différents plans, pourrait répandre plus de lumières sur un champ de recherches si nouveau et si intéressant, je vous communiquerai mes résultats généraux. »

Suit l'exposé d'une série d'expériences, propres à faire connaître la nature de cette nouvelle substance. Davy ajoute en terminant :

« J'ai essayé de la décomposer en l'exposant à l'état gazeux dans un petit tube, à l'action de la pile de Volta par un filament de charbon qui devient chauffé jusqu'au

rouge pendant l'opération. Il se forme dans le commencement de l'expérience un peu d'acide ; mais cette formation cesse bientôt, et quand le charbon a été chauffé jusqu'au rouge, la substance n'éprouve plus aucune altération.

« Je suis, etc.

« H. Davy. »

Des pièces de ce procès, il ne nous semble pas, comme au Dr Hœfer, qu'on doive conclure que c'est évidemment Davy, et non Gay-Lussac, qui le premier a fait connaître la nature de l'iode.

Dans cette lettre de Davy, publiée cinq jours après la lecture de la note de Gay-Lussac à l'Institut, nous ne voyons pas formulé contre le savant français l'accusation contenue dans la lettre adressée en 1814 à John Davy. H. Davy avoue que Gay-Lussac a entrepris une série de recherches sur l'iode, et rend justice à la sagacité et à l'habileté du chimiste français. Et pourquoi Gay-Lussac n'aurait-il pas, aussi bien que Davy, constaté que l'iode, en se combinant avec l'hydrogène, forme un acide comparable à l'acide muriatique, et reconnu les analogies de l'iode et du chlore ? Gay-Lussac était assez sagace et assez habile pour faire ces découvertes, sans qu'elles lui fussent *soufflées* par Davy.

Davy dit, en commençant sa lettre à Cuvier, qu'il y a *huit jours* qu'il regarde l'iode comme un corps simple, et l'acide obtenu par l'action du phosphore sur l'iode, comme un composé hydrogéné de celui-ci. Sa lettre est datée du 11 décembre 1813 ; c'est donc le 3 décembre qu'il aurait fait ces confidences à Cuvier. Mais Gay-Lussac avait entrepris des recherches sur l'iode déjà depuis quelque temps. Dans la note de Clément lue à l'Institut le 6 décembre, on trouve : « Une expérience soignée, que M. Gay-Lussac a finie, lui a appris que l'acide reconnu était une combinaison directe d'iode et d'hydrogène ; il a continué ce travail et en fera connaître les résultats ». « Des expériences postérieures à celles-ci (expériences rapportées précédemment par Clément) et qui sont dues à M. Gay-Lussac, ajoute Clément en terminant sa note, portent à croire que l'iode est une substance simple, analogue au chlore, et que, comme lui, elle donne naissance à des acides particuliers en se combinant avec l'hydrogène, le phosphore, le soufre, etc. ».

N'est-il pas plus logique de conclure que Gay-Lussac et Davy, simultanément et indépendamment l'un de l'autre, ont constaté la nature élémentaire de l'iode et fait connaître ses principales propriétés.

Nous estimons que Davy a tort lorsqu'il se plaint du *tour* qui lui fut joué par Gay-Lussac. « Pendant mon séjour à Paris, écrit-il à son frère (1814), je voyais souvent Berthollet, Cuvier, Chaptal, Vauquelin, Humbold, Morveau, Clément, Chevreul et Gay-Lussac. Ils étaient tous polis et attentifs pour moi, et sauf le tour que m'a joué Gay-Lussac en publiant, sans l'avouer, ce qu'il avait d'abord appris de moi, je n'eus à me plaindre d'aucun de ces messieurs ».

Gay-Lussac, en 1814, a fait une étude très approfondie de l'iode dans un mémoire devenu classique, qui doit être considérée comme un modèle du genre.

BROME.

Le brome a été découvert, en 1826, par Balard, alors préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Montpellier ; il lui donna d'abord le nom de *muride*.

« J'avais plusieurs fois observé, dit Balard, qu'en traitant par la solution aqueuse de chlore la lessive des cendres de fucus qui contiennent de l'iode, après avoir ajouté une solution d'amidon, il se manifestait non seulement une zone bleue dont l'iode faisait partie, mais encore un peu au-dessus d'elle, une zone d'une nuance jaune assez intense.

« Cette couleur jaune orangé s'était montrée également lorsque j'avais traité de la même manière l'eau-mère de nos salins ; et la teinte était d'autant plus foncée que le liquide était lui-même plus concentré. La manifestation de cette nuance s'accompagnait d'une odeur vive particulière.

« Je recherchai quelle pouvait être la nature de ce principe colorant, et mes premières tentatives me conduisirent sur son compte aux observations suivantes :

« 1° L'eau-mère des salins, traitée par le chlore, perd sa couleur et son odeur caractéristiques par une exposition d'un ou deux jours au contact de l'air, sans que le chlore puisse ensuite y reproduire le même phénomène ;

« 2° Si on la traite par les alcalis ou les sous-carbonates alcalins, l'odeur et la couleur s'effacent également ;

« 3° Les mêmes effets se produisent lorsqu'on ajoute au liquide coloré un réactif propre à céder de l'hydrogène, ou par lui-même ou avec l'intervention de l'eau.

« C'est ce que font l'acide sulfureux, l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, les hydro-sulfates, mais surtout un mélange de zinc et d'acide sulfurique qui présente au liquide de l'hydrogène à l'état de gaz naissant ;

« 4° Dans le cas où la décoloration est l'ouvrage des alcalis ou des corps hydrogénés, l'addition du chlore peut rétablir la nuance primitive.

« Deux interprétations se présentaient naturellement pour rendre raison de ces divers phénomènes.

« En premier lieu, on pouvait supposer que la matière jaune était une combinaison du chlore avec quelqu'un des matériaux contenus dans l'eau-mère des salins.

« On pouvait admettre, en second lieu, que la substance colorante avait été dégagée de quelqu'une de ses combinaisons par le chlore qui avait pris sa place.

« Pour savoir à quoi s'en tenir, il était indispensable d'obtenir la matière colorante dans son état d'isolement. Sa volatilité semblait faire espérer que la distillation suffirait pour la séparer du liquide, et j'eus recours à ce procédé.

« L'eau saline douée de sa teinte jaune, soumise à la distillation, laissa effectivement dégager, dès les premiers instants de l'ébullition, des vapeurs rutilantes très épaisses qui se condensèrent par le refroidissement en un liquide où je retrouvai la majeure partie des propriétés de la liqueur colorée ; mais ces propriétés étaient bien plus prononcées.

« Ce liquide, d'une couleur jaune-rougeâtre, d'une odeur que l'on serait tenté de comparer à celle de l'oxyde de chlore, était dépourvu d'acidité, et perdait sa teinte par l'action des alcalis, des acides sulfureux, hydrosulfurique, etc. et de tous les agents, en un mot, qui décoloraient l'eau des salins elle-même après l'action du chlore.

« On ne pouvait douter dès lors que ce premier produit de la distillation ne contînt la matière qui m'occupait, d'autant que le reste du liquide avait perdu sous ce rapport, toutes ses qualités primitives. Sa couleur avait disparu : à la place de son odeur vive, on ne trouvait plus qu'une odeur éthérée sur laquelle je reviendrai par la suite. Le chlore n'avait plus la faculté de lui redonner la teinte jaune.

« Pour obtenir cette substance dans son état de pureté, il ne s'agissait plus que de la séparer de l'eau qui se volatilisait simultanément avec elle.

« A cet effet, je fis passer les vapeurs rutilantes sur du chlorure de calcium. Elles se condensèrent dans un petit récipient, en gouttelettes d'une couleur rouge très foncée, très volatiles, très rutilantes, remplissant le petit vase, où elles se trouvaient contenues, de vapeurs comparables, pour la couleur, à la vapeur nitreuse.

« Je crus avoir ainsi obtenu, dans sa pureté, la matière colorante, mais le procédé était peu productif. Je jugeai qu'une opération m'avait réussi quand elle me donnait une goutte de liquide.

« Des quantités aussi minimes de matières ne se prêtaient guère à des expériences en quelque sorte microscopiques. Je leur dus cependant d'éclaircir les premières conjectures que je fus porté à essayer sur la nature de cette substance; et les recherches que j'ai pu exécuter ensuite plus en grand, sont venues les confirmer.

« Je fus tenté d'abord de prendre cette matière pour un chlorure d'iode, différent à la vérité des composés de cette nature signalés par les chimistes.

« Ce fut en vain que je dirigeai dans ce sens tous mes essais. Le refus de colorer en bleu la solution d'amidon, et de précipiter la solution de sublimé ; la précipitation en blanc du proto-nitrate de mercure, ainsi que du nitrate de plomb, etc., tout m'assurait que l'iode n'était pour rien dans sa constitution.

« D'un autre côté, j'avais successivement soumis cette substance à l'influence de la pile voltaïque, aussi bien qu'à celle d'une température élevée, et dans aucun de ces cas, elle ne m'avait offert le moindre vestige de décomposition. Une telle résistance ne put que me suggérer l'idée que j'avais affaire à un corps simple, ou se comportant à la manière des corps simples.

« C'est en effet le sentiment que tous les traitements que je lui ai fait subir sont venus encourager à l'envi.

« J'ai cru y apercevoir une substance simple ; présentant, dans ses aptitudes chimiques, les plus grands traits de ressemblance avec le chlore et l'iode ; se prêtant à faire partie de combinaisons absolument analogues ; mais offrant toutefois, dans l'ensemble de ses propriétés physiques et de ses actions chimiques, les plus fortes raisons pour en être distinguée.

« La conjecture que je regardais comme la plus plausible sur la nature de cette

substance rouge que l'on retire de l'eau-mère des salines, par suite de l'action du chlore, et à laquelle je m'étais arrêté, entraînait avec elle la nécessité de lui attacher un nom qui pût permettre de la suivre plus facilement dans ses composés, et qui, tout en me dispensant de recourir aux dénominations de *matière rouge*, de *substance dégagée par le chlore*, etc., nécessairement embarrassantes, se prêtât à représenter avec plus de fidélité l'opinion que j'en avais conçue.

« J'eus recours aux lumières du savant professeur dont je m'honore d'être l'élève, et dont les sages conseils ont dirigé mon inexpérience dans le cours de ce travail exécuté sous ses yeux.

« Je dois à ses avis, aux inspirations qu'il m'a suggérées d'avoir franchi des obstacles qui eussent embarrassé mes recherches, et je me plais à lui en témoigner ici toute ma reconnaissance.

« M. Anglada me conseilla d'appeler cette substance *Brome*, en déduisant cette dénomination du grec βρωμος (fœtor). Ce nom se prête à merveille à la formation des dénominations composées que nécessite ses combinaisons, et je l'adopte pour la facilité du langage.

« Si les chimistes confirment les résultats que je crois avoir entrevus, s'ils assurent définitivement à cette substance un rang parmi les corps simples, je pense que cette dénomination pourra être maintenue ».

Balard trouva ensuite un procédé plus commode pour obtenir le brome ; il le décrit ainsi :

« Après avoir fait passer à travers l'eau-mère des salines un courant de chlore, je verse à la surface du liquide une certaine quantité d'éther et je remplis ainsi entièrement le flacon où la liqueur se trouve renfermée ; en agitant ensuite fortement de manière à mêler ces deux liquides, et laissant reposer quelques instants pour favoriser leur séparation, l'éther surnage coloré d'un rouge hyacinthe assez beau ; tandis que l'eau-mère des salins décolorée ne présente plus, au lieu de l'odeur vive et irritante de brome, que l'odeur suave de l'éther qu'elle tient en dissolution.

« L'éther coloré (véritable solution éthérée de brome) perd ensuite sa teinte et son odeur désagréable, en l'agitant avec quelque substance alcaline, et notamment avec la potasse caustique.

« Celle-ci absorbe le brome et, en agitant successivement l'eau-mère des salins jaunie avec l'éther, et l'éther coloré avec la potasse, je parvins à combiner avec une petite quantité de cet alcali tout le brome développé dans une assez grande masse d'eau.

« La potasse, qui perd peu à peu toutes ses propriétés alcalines, se transforme en une matière saline, soluble dans l'eau, et cristallise en cubes par l'évaporation du liquide. C'est de ces cristaux cubiques que je me sers avec succès pour l'extraction du brome.

« Je mêle la matière de ces cristaux après les avoir pulvérisés avec du peroxyde de manganèse purifié, et je verse sur ce mélange placé dans un petit appareil distillatoire de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau.

« Cet acide, qui n'aurait dégagé que des vapeurs blanches et très peu de brome si on l'eut mis en contact avec les cristaux seuls, ou bien même si on l'eût fait

agir dans un grand état de concentration sur le mélange indiqué, produit, dans cette circonstance, des vapeurs rutilantes qui se condensent en gouttelettes de brome.

« On peut recueillir celui-ci en faisant plonger le col de la cornue au fond d'un petit récipient rempli d'eau froide. Le brome qui arrive en vapeurs se dissout dans ce liquide ; celui qui se condense dans le col de la cornue sous forme de gouttelettes se précipite au fond du vase à cause de sa grande pesanteur spécifique.

« Quelque affinité que possède l'eau pour ce corps, la couche du liquide qui l'entoure est bientôt saturée, et environnant le brome de toutes parts, elle le garantit de l'action dissolvante des couches supérieures.

« Il suffit ensuite, pour l'obtenir dans un grand état de pureté, de le séparer et de le priver de l'eau qu'il pourrait retenir, de le distiller sur du chlorure de calcium. »

Balard, dans son Mémoire publié en 1826 dans les *Annales de chimie*, décrivit les propriétés du brome et de ses principales combinaisons.

Nous terminerons en rapportant une anecdote, contée à M. Schultzenberger par Stas qui la tenait directement de Liebig :

« On raconte, dit M. Schultzenberger, que Liebig avait reçu quelques années auparavant (c'est-à-dire avant 1826) d'une usine d'exploitation de salines allemandes, avec prière de l'examiner, un flacon contenant du brome ou tout au moins un produit très riche en brome. Croyant avoir entre les mains du chlorure d'iode, il négligea de soumettre l'échantillon à une étude très approfondie. Lorsque, à la suite de la découverte de Balard, il eut reconnu son erreur, il plaça ce flacon dans une armoire spéciale, nommée l'*armoire des fautes* ; il le montrait volontiers à ses amis, pour leur prouver combien souvent on pouvait côtoyer sans la saisir une découverte de premier ordre, en se laissant guider par des idées préconçues.

« L'anecdote que nous venons de rapporter, ajoute M. Schultzenberger, est plutôt de nature à relever qu'à amoindrir le mérite de la découverte de Balard, auquel une grande sagacité expérimentale permit de distinguer le nouveau corps simple du chlorure d'iode, si voisin de lui par ses caractères. »

ACIDE FLUORHYDRIQUE.

Margraff, en 1764, chercha à déterminer la composition du minéral appelé spath-fluor, en distillant, dans une cornue, un mélange de spath-fluor réduit en poudre avec son propre poids d'acide sulfurique ; il obtint une substance saline blanche sublimée, et il remarqua avec surprise que la cornue était corrodée et percée en plusieurs endroits, *comme si on y avait tiré avec de la dragée*.

En 1771, Schéele, en reprenant l'étude du spath-fluor, découvrit l'acide fluorhydrique ; il lui donna le nom d'acide fluorique.

« Je mêlai, dit Schéele, deux onces de spath-fluor pulvérisé dans un mortier

de verre et autant d'acide vitriolique concentré ; je mis le tout dans une cornue ; j'y adaptai un récipient, dont je lutai les jointures avec du papier gris : je plaçai la cornue sur un feu doux ; le mélange ne tarda pas à bouillonner et à s'élever en écume ; une vapeur élastique, opaque, passait de tous côtés à travers le lut ; sur la fin de l'opération il s'éleva une vapeur blanche qui couvrit toute la surface intérieure du récipient. Le lut avait été attaqué de manière qu'il se laissait broyer sous les doigts, mais sa couleur n'était pas changée. La masse qui était restée dans le fond de la cornue était pierreuse, et on ne put la retirer qu'en broyant le vaisseau.

« Je recommençai cette opération absolument comme la première fois, excepté que je mis de l'eau distillée dans le récipient. Lorsque le mélange sentit la chaleur et commença à bouillonner, il se dégagea une vapeur qui se déposa à la surface de l'eau du récipient, et y forma d'abord une tache blanche au-dessous du bec de la cornue. Cette tache s'élargit successivement jusqu'à former une croûte assez épaisse qui empêchait les vapeurs d'arriver à la surface de l'eau ; de sorte qu'il fallait agiter le récipient pour briser la croûte et la faire tomber au fond ; après celle-ci il se forma une nouvelle croûte semblable : enfin, le récipient d'abord, et ensuite la cornue devinrent blancs intérieurement. Lorsqu'il parut qu'il ne s'élevait plus rien à un feu doux, on déluta les vaisseaux ; leur surface intérieure était sensiblement attaquée. La liqueur qui se trouva dans le récipient, était un mélange d'eau et de l'acide qui avait été dégagé du spath-fluor par l'acide vitriolique. On sépara par le filtre la matière blanche abondante qui s'y était mêlée pendant l'opération ».

Schéele conclut de ses expériences que le spath-fluor est principalement composé de terre calcaire saturée d'un acide particulier. La croûte blanche, que Schéele obtenait dans les opérations ci-dessus, était de la silice gélatineuse ; ce fait provenait de ce que le gaz qui se dégageait était en grande partie formé de fluorure de silicium résultant de l'attaque du verre de la cornue par l'acide fluorhydrique, lequel se décomposait au contact de l'eau. Schéele étudia ensuite les principales propriétés de cet acide, et montra qu'il différait de tous ceux alors connus.

Wieglef, Bucholz, Meyer firent remarquer que l'acide fluorique de Schéele contenait de la silice comme partie constituante. Wenzel, en 1783, constata que si on emploie des vases métalliques, il ne se produit plus de dépôt de silice lorsqu'on fait arriver le gaz dans l'eau. John Davy détermina la proportion d'acide fluorique et de silice contenus dans l'acide de Schéele, et montra que c'est un composé particulier d'acide fluorique et de silice, dans lequel les parties constituantes existent toujours dans les mêmes proportions.

Boulanger, en 1773, contrairement à Schéele qui considérait l'acide fluorique comme un acide nouveau d'un genre particulier, soutint que cet acide n'était autre chose que de l'acide muriatique intimement uni à quelque substance terreuse ; cette opinion était fondée principalement sur ce que l'acide fluorique précipitait l'argent et le mercure de leurs dissolutions. Schéele lui répondit (1780) que cette précipitation, toujours très peu considérable, n'était due qu'à une petite quantité d'acide muriatique qui s'y trouve accidentellement, parce que

le spath fluor, ainsi que les autres minéraux formés de chaux, contient ordinairement un peu de sel commun.

Priestley obtint ensuite l'acide fluorhydrique à l'état gazeux.

« Les savants, dit-il, ont accueilli avec la plus grande satisfaction la découverte d'un prétendu nouvel acide minéral, contenu dans une substance que les chimistes distinguent par le nom de fluor. On dégage l'acide de ce fluor ou spath par l'intermède de l'huile de vitriol. et il a des propriétés particulières aussi remarquables qu'aucun de trois autres acides minéraux qu'on connaissait auparavant.

« C'est un Suédois, nommé M. Schéele, qui a fait cette curieuse découverte; de là vient qu'on distingue souvent cet acide des autres par le nom d'*acide suédois*; sa méthode d'opérer sur cette substance, comme aussi celle de tous les autres chimistes qui lui ont succédé dans cette recherche, était de la distiller dans des vaisseaux de terre, comme dans le procédé pour tirer l'esprit de nitre du salpêtre ; et voici les faits les plus remarquables qu'on avait observés à ce sujet : 1° Les vaisseaux dans lesquels on fait cette distillation sont exposés à être corrodés, de manière qu'il s'y fait des trous qui les traversent de part en part ; 2° lorsqu'il y a de l'eau dans le récipient, sa surface se couvre d'une croûte pierreuse et friable......

« Aussitôt que j'eus présenté un des acides sous la forme d'*air*, je n'eus aucun doute que tous les autres ne pussent être réduits aussi sous cette forme, et celui-ci comme les autres. Mais je m'imaginais qu'il me serait difficile de me procurer le fossile qui le contient, parce que je supposais qu'on ne l'avait trouvé qu'en Suède; et je serais probablement resté dans l'impuissance de faire les expériences suivantes. si je n'eusse été désabusé par M. Woulfe, qui, sur les questions que je lui fis à ce sujet. non seulement m'expliqua ce que c'était que cette substance, mais m'en donna tout de suite de plusieurs sortes en suffisante quantité pour mon objet. Je fis mes premières expériences sur ce qu'il appelle *spath phosphorique blanc de Saxe* : mais je me servis ensuite du spath de Derbyshire ; et les morceaux que j'employais étaient en partie blancs ou jaunâtres, et en partie couleur de pourpre.

« Tout l'avantage que j'ai eu dans cette recherche, je l'ai retiré de ma méthode particulière de conduire les expériences. Car en réduisant l'acide sous la forme d'air. exempt de toute humidité, j'avais le moyen d'examiner, avec la plus grande facilité et la plus grande certitude, sa nature et ses affinités....

« Lorsque je commençai ces expériences, je suivis la méthode de ceux qui m'avaient précédé dans cette carrière, et qui s'étaient procuré l'acide par la voie ordinaire de la distillation, en versant l'huile de vitriol sur le spath qu'ils avaient eu soin de pulvériser. (J'ai trouvé ensuite que cette dernière circonstance n'est pas nécessaire.) J'exécutai ce procédé dans une fiole à laquelle était adapté un bouchon de cristal tubulé, et je trouvai tout de suite que, sans qu'il fût besoin de chaleur au commencement, et ensuite avec très peu de chaleur, l'air était produit en grande abondance parfaitement transparent, et renfermé par le mercure, comme les autres airs acides. Lorsque je laissais sortir du tube la vapeur dans l'air libre, elle formait un nuage blanc permanent, en attirant

sans doute l'humidité de l'atmosphère, et elle avait une odeur extrêmement piquante.

« Je n'eus pas plutôt obtenu cette nouvelle espèce d'air, que je fus empressé de voir l'effet qu'il ferait sur l'eau, et d'observer la croûte pierreuse qui devait se former par leur union, ainsi que l'avait décrit M. Schéele. Je ne fus pas trompé dans mon attente. Au moment où l'eau vint en contact avec cet air, sa surface fut blanchie et rendue opaque par une pellicule pierreuse, qui formant une séparation entre l'air et l'eau, retardait considérablement l'ascension de l'eau ; jusqu'à ce que l'eau s'insinuant à travers les pores et les crevasses de cette croûte, l'eau s'élevait nécessairement à mesure que l'air diminuait, et rompant la croûte présentait une nouvelle surface d'eau qui, comme la première, se couvrait à l'instant d'une nouvelle croûte. Ainsi se formaient les incrustations pierreuses l'une après l'autre, jusqu'à ce que toutes les particules d'air fussent unies à l'eau. Ces différentes pellicules ramassées et séchées se réduisaient en une poudre blanche communément un peu acide au goût, mais qui lavée dans beaucoup d'eau pure était parfaitement insipide. »

Pour Priestley, le gaz nouveau qu'il venait d'obtenir n'était « autre chose que l'acide vitriolique, chargé : 1° d'autant de phlogistique qu'il lui en faut pour prendre la forme d'air ; 2° d'une grande quantité de la matière terreuse du spath. »

Il explique les phénomènes rapportés ci-dessus en supposant : « 1° que l'acide vitriolique qu'on verse sur le spath est volatilisé en partie par le moyen du phlogistique qui se trouve dans cette substance, et forme de cette manière un air acide vitriolique ; 2° qu'il y a aussi combinaison de cet air avec une portion de la partie solide terreuse du spath, laquelle demeure dans un état de dissolution, jusqu'à ce qu'on y ajoute de l'eau, qui s'unissant avec l'acide précipite la terre qu'il tenait en dissolution. »

Pour Lavoisier, l'acide fluorique ne pouvait être qu'une combinaison de l'oxygène avec un radical inconnu, et il considérait le spath fluor comme un fluate de chaux. « La nature nous offre, dit-il, l'acide fluorique tout formé dans le spath phosphorique ou fluate de chaux ; il y est combiné avec la terre calcaire, et forme un sel insoluble....... Il ne reste plus aujourd'hui qu'à déterminer quelle est la nature du radical fluorique ; mais comme il ne paraît pas qu'on soit encore parvenu à décomposer l'acide, on ne peut avoir aucun aperçu du radical. »

En 1811, Gay-Lussac et Thénard indiquèrent le moyen de préparer l'acide fluorhydrique pur. « Il ne faut, disent-ils, extraire l'acide fluorique que du fluate de chaux bien pur et surtout exempt de silice. On pile ; on tamise ce sel, et on le mêle avec environ deux fois son poids d'acide sulfurique concentré, dans une cornue de plomb, qui doit être faite de deux pièces entrant à frottement l'une dans l'autre, pour pouvoir en retirer facilement le résidu après l'opération. On place cette cornue sur un fourneau ; on en lute les jointures avec de la terre, et on en fait rendre le col dans un tube de plomb renflé vers la partie moyenne, entouré de glace et terminé par une très petite ouverture. On chauffe peu à peu, et bientôt on entend une véritable ébullition ; c'est l'acide fluorique qui passe

dans le récipient, et qui s'y condense tout entier sous la forme d'un liquide très remarquable par ses propriétés. L'opération est terminée quand, en retirant le col du récipient, et le refroidissant, on n'aperçoit pas de trace de liquide à son extrémité. »

Gay-Lussac et Thénard essayèrent de décomposer l'acide fluorique au moyen du potassium.

« On a mis du fluate de chaux pur et de l'acide sulfurique concentré dans un tube en plomb. On a fait communiquer ce tube avec un autre tube de plomb convenablement recourbé. Ce dernier tube était adapté à un petit tube de cuivre placé horizontalement, légèrement courbé dans sa partie moyenne, et refroidi par de la glace. On a chauffé ; et aussitôt qu'une certaine quantité d'acide a été condensée dans le tube de cuivre, on y a porté gros comme une noisette de métal. A peine le contact entre le potassium et l'acide a-t-il eu lieu, qu'une violente détonation s'est fait entendre, qu'une combustion vive et subite a eu lieu, et que le laboratoire, quoique grand, a été rempli de vapeurs. Rien n'était resté dans le tube, et par conséquent il nous a été impossible de savoir ce qui s'était passé ; si ces effets étaient dus à une décomposition d'acide, ou à un dégagement d'hydrogène.

« Pour le savoir, nous avons répété l'expérience, en apportant quelques modifications dans la manière de la faire. Le tube de cuivre dont il vient d'être parlé dans la première expérience, communiquait dans la seconde avec une cloche pleine d'eau, par le moyen d'un tube intermédiaire. Il ne contenait rien autre chose que du gaz azote, au moment où on y a introduit le métal ; et on ne l'a adapté au tube de plomb, d'où se dégageait l'acide fluorique, que quand cet acide commençait à en sortir. De cette manière, le métal n'a pas eu le contact de l'air ; l'acide n'a agi sur lui que peu à peu ; il n'y a point eu de vive combustion ni de détonation, il n'y a eu qu'une assez vive chaleur : de sorte qu'on a pu recueillir tous les produits de l'opération. Du gaz hydrogène en quantité remarquable était l'un des produits : l'autre, contenu dans le tube de cuivre, était un liquide parfaitement transparent, qui n'était autre chose que du fluate acide de potasse, et qui, exposé à l'air, répandait de fortes vapeurs, et bientôt se prenait en une masse cristalline. En distillant cette masse cristalline dans une cornue de verre munie d'un récipient, on en a retiré du fluate de potasse, de l'eau et du fluate acide de silice.

« De là on doit conclure que l'acide fluorique qu'on extrait du fluate de chaux par l'acide sulfurique très concentré contient de l'eau ; qu'il forme une combinaison intime avec cette eau ; qu'il agit comme elle-même sur le potassium, et seulement avec plus de force, et qu'ainsi il n'est point décomposé par cette substance métallique ».

C'est à H. Davy que revient l'honneur d'avoir démontré que l'acide fluorhydrique ne renferme pas d'oxygène (1813) ; mais ainsi que l'avoue Davy, peu de temps auparavant, dans deux lettres que lui avait adressées Ampère, le savant français avait émis cette opinion que l'acide fluorhydrique pouvait être considéré comme formé par la combinaison de l'hydrogène avec un corps simple encore inconnu, en un mot, que c'était un acide non oxygéné.

« Dans le temps où je faisais ces recherches, je reçus de Paris, de M. Ampère, deux lettres contenant des arguments ingénieux et neufs, en faveur de l'analogie que présentent les composés muriatiques et fluoriques. M. Ampère me fit part de ses idées de la manière la plus obligeante. Elles étaient une conséquence des miennes sur le chlorine (chlore), et appuyées de raisonnements tirés des expériences de MM. Gay-Lussac et Thénard ». Un peu plus loin, Davy ajoute : «Dans l'hypothèse que M. Ampère a adoptée, l'acide fluorique silicé est regardé comme formé d'un principe particulier indécomposé, analogue au chlorine et à l'oxygène, uni à la base de la silice ou silicium ; l'acide fluo-borique, comme composé de ce principe uni au bore ; et l'acide fluorique liquide pur, comme formé du même principe uni à l'hydrogène ». H. Davy, lorsqu'il reçut les deux lettres d'Ampère, en 1810, se montra fort éloigné de partager les vues de celui-ci sur la nature de l'acide fluorhydrique ; mais en y réfléchissant, il changea par degrés d'opinion, et finit par devenir un des plus fermes partisans de la théorie émise par Ampère.

H. Davy lut, le 8 juillet 1813 à la Société Royale de Londres un *mémoire sur la nature de l'acide fluorique*, dont nous allons donner les passages les plus importants :

« Les acides qui, d'après les expériences directes de décomposition par la chaleur, sont reconnus pour être des composés d'oxygène, de bases et d'eau, tels que les acides sulfuriques et nitrique, qui sont les plus forts, et tels que l'acide hydrophosphoreux, dégagent de l'humidité, quand on les soumet à l'action du gaz ammoniac ; ce que l'on prouve facilement en leur faisant absorber ce gaz dans des cornues de verre, et en chauffant doucement le mélange aussitôt que l'eau paraît. Frappé de cette idée, j'imaginai que si l'acide fluorique liquide était un composé d'eau, d'une base inflammable et d'oxygène, l'eau devait être produite, lorsque cet acide se combine avec l'ammoniaque. Il n'était pas possible de faire cette expérience dans des vaisseaux de verre, attendu que l'acide agit avec une grande violence sur le verre, et qu'il produit du gaz acide fluorique silicé. En conséquence, j'eus recours à un appareil de platine. Je remplis d'acide fluorique liquide pur une petite capsule de platine, que j'introduis dans un tube de même métal parfaitement adapté à un gazomètre rempli d'ammoniaque. L'extrémité du tube de platine était fermée par un bouchon de cuivre, et il y avait une communication ménagée entre l'ammoniaque et l'acide fluorique. L'ammoniaque fut graduellement absorbée en produisant de la chaleur ; des fumées blanchâtres s'élevèrent parfois dans le récipient du gaz, en sorte que de temps à autre, il fut nécessaire d'intercepter la communication. J'y fis passer du gaz ammoniac, jusqu'à ce qu'il n'y eut plus d'absorption ; le tube refroidi et le bouchon retiré, j'examinai le résultat. L'intérieur contenait une masse cristalline blanche, mais sans aucune apparence de fluidité. Je plaçai à l'ouverture du tube de platine un tube de cuivre poli, refroidi à l'aide de la glace, et je chauffai doucement l'appareil jusqu'à ce que le sel commençât à se sublimer ; mais je ne trouvai aucune humidité condensée dans le tube froid de cuivre.

« Cette expérience ne porte pas à croire que l'acide fluorique liquide contienne de l'eau ; et le résultat suivant n'est pas plus favorable à l'opinion qui lui

attribue une base inflammable jointe à l'oxygène. J'introduisis dans une capsule de platine, du fluate d'ammoniaque solide et parfaitement sec, avec une quantité à peu près égale de potassium, et je chauffai la capsule dans un petit tube de verre joint à l'appareil au mercure. Une violente action eut lieu ; un gaz se dégagea avec beaucoup de force, et resta quelque temps sous la forme de vapeurs. J'appliquai la chaleur jusqu'à ce que le tube fût rouge; l'ayant laissé refroidir, j'examinai les résultats.

« Beaucoup de matière blanche, qui n'était autre que du fluate de potasse, avait été emportée, par la violence de l'action, hors de la capsule de platine, dans le tube de verre; un peu de potassium s'était sublimé dans le tube. La capsule contenait une portion considérable de potassium et une matière saline qui avait tous les caractères du fluate de potasse. Le gaz dégagé était composé d'ammoniaque et d'hydrogène dans la proportion de deux à un ; mais cette expérience ne peut pas être regardée comme décisive, parce que je n'avais pas pris toutes les précautions nécessaires pour sécher le mercure.

« En conséquence, si l'oxygène eût existé combiné avec une base inflammable dans le fluate d'ammoniaque, il aurait dû être séparé, ou, du moins, former une nouvelle combinaison pendant l'action du potassium sur le fluate d'ammoniaque, ce qui arrive avec les sels ammoniacaux qui contiennent des acides, dont l'oxygène est un élément. Ainsi, le nitrate d'ammoniaque, sur lequel on a fait agir le potassium, donne, comme je l'ai trouvé, de l'azote et de l'ammoniaque; et le soufre est en partie dégagé, en partie nouvellement combiné, pendant l'action du potassium mis en excès avec le sulfate d'ammoniaque.

« L'action du potassium sur le fluate d'ammoniaque est précisément semblable à celle qu'il exerce sur le muriate d'ammoniaque et dans laquelle, ainsi que je l'ai trouvé d'après des expériences multipliées, l'ammoniaque et l'hydrogène sont dégagés, l'un par rapport à l'autre, dans la proportion de deux à un, et il se forme du muriate de potasse.

« Tous les hydrates, c'est-à-dire toutes les substances qui renferment des proportions déterminées d'eau unies aux acides, aux alcalis ou aux oxydes, qui sont fluides ou susceptibles de devenir fluides par la chaleur, subissent une décomposition lorsqu'on les soumet à l'action chimique de l'électricité voltaïque, et leurs principes inflammables, soit purs, soit combinés avec une plus petite proportion d'oxygène, sont dégagés à la surface négative, dans le circuit, tandis que leur oxygène passe à la surface positive. Ainsi, l'acide sulfurique donne du soufre et de l'hydrogène à la surface négative ; l'acide hydrophosphoreux, de l'hydrogène phosphoré et du phosphore ; enfin, l'acide nitrique, du gaz nitreux ; et tous ces corps dégagent de l'oxygène à la surface positive.

« J'entrepris d'électriser l'acide fluorique liquide pur avec d'autant plus d'espoir de succès que cette expérience paraissait offrir la méthode la plus probable de constater la véritable nature de cette substance ; mais des difficultés considérables se rencontraient dans l'exécution de ce procédé. L'acide fluorique liquide détruit immédiatement le verre et toutes les substances animales et végétales; il agit sur tous les corps qui contiennent des oxydes métalliques, et, à l'exception des métaux, du charbon de bois, du phosphore, du soufre et de certaines

combinaisons de chlorine, je ne connais pas de substances qu'il ne dissolve ou qu'il ne décompose promptement.

« J'essayai de faire des tubes de soufre, de muriate de plomb et de cuivre renfermant des fils de métal, à l'aide desquels cette substance put être électrisée ; mais mes tentatives à cet égard furent sans succès. Je parvins néanmoins à percer un morceau d'argent corné, de manière à pouvoir souder dans l'intérieur un fil de platine, au moyen d'une lampe à esprit de vin ; puis, le renversant dans une capsule de platine remplie d'acide fluorique liquide, je trouvai le moyen de soumettre le fluide à l'action de l'électricité, de manière à pouvoir recueillir, dans des expériences successives, le fluide élastique qui se produirait. En opérant de cette manière, avec un très faible appareil voltaïque, et en le tenant froid au moyen d'un mélange frigorifique, je m'assurai que le fil de platine, au pôle positif, était promptement corrodé et qu'il se couvrait d'une poussière couleur de chocolat. La matière gazeuse fut séparée au pôle négatif. Jamais je ne pus l'obtenir en quantité suffisante pour l'analyser avec exactitude, mais elle s'enflammait comme l'hydrogène. Aucune autre matière inflammable ne fut produite lorsque l'acide était pur.

« Dans la circonstance où l'acide avait été condensé dans un tube de plomb, dont la soudure renfermait de l'étain, il se sépara à la surface négative une grande quantité de poussière d'une couleur foncée et qui paraissait être un mélange d'étain et de sous-fluate. Chauffée dans l'air, la poussière brûla, et, traitée par la potasse et l'acide sulfurique, elle donna des vapeurs fluoriques.

« J'essayai d'électriser l'acide fluorique liquide en appliquant la plombagine à la surface négative, mais cette substance fut promptement détruite ; un sous-fluate de fer se déposa sur la surface négative, et le liquide devint trouble et noir. Lorsqu'un morceau de charbon attaché à un fil de platine eut été rendu positif, les effets furent semblables à ceux produits par un fil de platine seul ; en effet, l'acide pénétra promptement à travers les pores du charbon, et le platine devint, en conséquence, un point de contact avec le fluide.

« J'appliquai les grandes batteries de Volta, de l'Institut Royal, à l'acide fluorique liquide, de manière à en tirer des étincelles. Dans cette circonstance, le gaz paraissait être produit aux surfaces positive et négative ; mais il est probable que c'était seulement l'acide indécomposé devenu gazeux qui s'était dégagé à la surface positive ; car, pendant l'opération, le fluide devint très chaud et diminua promptement. L'atmosphère environnante était tellement remplie de vapeurs d'acide fluorique qu'il fut extrêmement difficile d'examiner les résultats de ces expériences. L'action dangereuse de ces fumées a été décrite par MM. Gay-Lussac et Thénard. J'ai beaucoup souffert de leurs effets dans le cours de ces recherches.

« Les phénomènes de l'application de l'électricité voltaïque à l'acide fluorique ne prouvent point d'une manière évidente qu'il contienne une substance combustible particulière unie à l'oxygène, et la manière la plus simple de les expliquer c'est de supposer l'acide fluorique, ainsi que l'acide muriatique, composé d'hydrogène et d'une substance jusqu'ici inconnue, sous une forme distincte, possédant, comme l'oxygène et le chlorine, l'énergie électrique négative, par

conséquent portée à la surface positive et fortement attirée par les substances métalliques. »

M. Moissan est parvenu tout dernièrement à isoler le fluor ; il a exposé dans une conférence très intéressante l'historique de cette découverte. Nous ne saurions mieux faire que de la reproduire en entier.

« Je terminais la conférence que j'ai eu l'honneur de vous faire l'année dernière, en vous disant que je serais heureux si mes recherches sur les fluorures de phosphore et sur le fluorure d'arsenic pouvaient conduire à l'isolement du fluor. En répondant aujourd'hui au désir du bureau de la société chimique, je viens dans cette nouvelle conférence vous entretenir du fluor, de ses propriétés et de sa préparation.

« On connaissait depuis longtemps la fluorine qui se rencontre dans la nature en gros cristaux cubiques, parfois colorés en vert ou en violet comme ceux que je vous présente ; parfois aussi tout à fait incolores, tel que ce bel échantillon qui provient des Pyrénées.

« Cette fluorine est un composé binaire formé d'un métal, le calcium, uni à un autre corps simple qu'il avait été impossible de préparer jusqu'ici et auquel on a donné le nom de fluor.

« La fluorine a été comparée bien souvent au chlorure de calcium, et en effet, entre les fluorures et les chlorures il y a de grandes et profondes analogies : le chlorure et le fluorure de potassium cristallisent tous les deux dans le système cubique : les propriétés principales des chlorures sont semblables à celles des fluorures : ils fournissent le plus souvent des réactions parallèles ; traitées par l'acide sulfurique, nous verrons tout à l'heure qu'ils produisent les uns et les autres des acides hydrogénés très solubles dans l'eau et donnant à l'air d'abondantes fumées.

« Outre la fluorine, on trouve encore dans la nature d'autres composés renfermant du fluor. On connaît une combinaison complexe de phosphate de chaux et de fluorure de calcium ayant pour formule

$$3\,(3\,Ca\,O,\ Ph\,O^5) + Ca\,Fl$$

à laquelle on a donné le nom d'apatite.

« Ce minerai, qui se présente parfois en très jolis cristaux, a pu être obtenu synthétiquement dans nos laboratoires. Nous pouvons combiner le phosphate de chaux au fluorure de calcium, et recueillir ensuite des cristaux d'apatite identiques aux cristaux naturels. Mais vous savez que Henri Sainte-Claire Deville a pu préparer une apatite chlorée de formule :

$$3\,(3\,Ca\,O,\ Ph\,O^5)\ Ca\,Cl.$$

« Ce nouveau composé se présente en cristaux identiques à ceux de l'apatite fluorée. Les propriétés de ces deux phosphates chlorés et fluorés sont similaires. On est donc en droit de dire que, dans ces combinaisons, le chlore peut remplacer le fluor, peut s'y substituer. C'est là une analogie remarquable, un lien qui réunit le chlore bien étudié, bien connu, à ce corps simple non isolé, le fluor.

« Ai-je besoin de vous citer de nouveaux exemples de substitution ? Ils ne nous manqueront pas.

« La wagnérite fluorée naturelle a pour formule

$$3\,Mg\,O,\ Ph\,O^5,\ Mg\,Fl\ ;$$

On peut préparer le composé

$$3\,Mg\,O,\ Ph\,O^5,\ Mg\,Cl.$$

« Enfin Henri Sainte-Claire Deville et Caron ont obtenu un produit similaire offrant la même forme cristalline, dans lequel la chaux remplace la magnésie :

$$3\,Ca\,O,\ Ph\,O^5,\ Ca\,Cl.$$

« Poursuivons cette étude des analogies du chlore et du fluor. Traitons du sel marin, du chlorure de sodium, par de l'acide sulfurique, vous savez qu'il se produit aussitôt un abondant dégagement d'acide chlorhydrique gazeux

$$Na\,Cl + S\,O^3.H\,O = Na\,O.\ S\,O^3 + H\,Cl.$$

« Faisons de même pour le fluorure de sodium. Ajoutons dans un vase de plomb, comme celui-ci, de l'acide sulfurique à un fluorure alcalin. Vous voyez des fumées intenses se produire.

« Dans l'un et l'autre cas, nous aurons dégagé un corps gazeux, à une température de vingt et quelques degrés, fumant abondamment à l'air, incolore, possédant les caractères d'un acide énergique, s'unissant à l'état anhydre avec l'ammoniaque, très soluble dans l'eau, et s'y combinant avec une grande élévation de température.

« Si nous donnons au fluorure de sodium, au composé binaire du fluor et du sodium la formule $Na\,Fl$, celle du corps acide produit par l'action de l'acide sulfurique ne peut être que $H\,Fl$. L'équation de cette réaction est alors, en tous points, identique à celle que je viens d'écrire sur le tableau ; elle se traduit par les symboles :

$$Na\,Fl + S\,O^3.H\,O = Na\,O.S\,O^3 + H\,Fl.$$

« Le corps gazeux acide produit dans cette réaction est donc une combinaison de fluor et d'hydrogène, un corps analogue à l'acide chlorhydrique, auquel nous donnerons le nom d'acide fluorhydrique.

« Mais, dans les sciences naturelles, l'analogie ne suffit pas ; la méthode scientifique ne peut admettre que ce qui est rigoureusement démontré. Il fallait donc tout d'abord prouver que l'acide fluorhydrique était un acide hydrogéné. Et ceci va nous reporter au commencement du siècle. Vous savez combien fut grande l'influence de Lavoisier sur l'essor de la chimie, en tant que science véritable. Vous savez comment ce grand esprit, par l'introduction de la balance, fournit à la science que nous étudions une rigueur mathématique. Frappé du rôle important de l'oxygène dans la combustion, il crut que cet élément était indispensable à la formation des acides. Pour Lavoisier, tout acide était un corps oxygéné ; l'acide chlorhydrique fut donc, d'après les théories de Lavoisier, considéré comme renfermant de l'oxygène, et il en fut de même par analogie pour l'acide fluorhydrique.

«C'est à Davy que revient l'honneur d'avoir démontré que l'acide fluorhydrique ne renfermait pas d'oxygène. Mais permettez-moi avant d'arriver aux belles recherches de Davy, de vous rappelez l'historique de la découverte de l'acide fluorhydrique. Nous ne nous arrèterons pas aux recherches de Margraff sur ce sujet, publiées en 1768, mais nous n'oublierons pas que ce fut Schéele qui caractérisa l'acide fluorhydrique en 1771, sans arriver toutefois à l'obtenir à l'état de pureté. En 1809, Gay-Lussac et Thénard reprirent l'étude de cette préparation et arrivèrent à produire un acide assez pur, très concentré, mais qui était encore loin d'être anhydre. L'action de l'acide fluorydrique sur la silice et les silicates fut alors parfaitement élucidée.

« Reportons-nous maintenant vers l'année 1813,époque où Davy reprend l'étude de l'acide fluorhydrique. Peu de temps auparavant, Ampère, dans deux lettres, adressées à Humphry Davy, avait émis cette opinion que l'acide fluorhydrique pouvait être considéré comme formé par la combinaison de l'hydrogène avec un corps simple encore inconnu,le fluor,en un mot que c'était un acide non oxygéné.

« Davy, qui partageait cette idée, chercha donc tout d'abord à démontrer que l'acide fluorhydrique ne renferme pas d'oxygène. Pour cela, il neutralise l'acide fluorhydrique par de l'ammoniaque pure ; il obtient ainsi du fluorhydrate d'ammoniaque,et,en chauffant fortement ce sel dans un appareil en platine, il ne recueille dans la partie froide que le fluorhydrate d'ammoniaque sublimé sans aucune trace d'eau.

« Répétons la même expérience, mais avec un acide oxygéné ; prenons de l'acide sulfurique que nous neutralisons par de l'ammoniaque, nous obtenons ainsi du sulfate d'ammoniaque. Si nous chauffons alors ce sel dans le même appareil en platine, il fond vers 140°, puis vers 180° il se décompose en ammoniaque et en bisulfate ; enfin ce dernier sel se transforme par une nouvelle élévation de température en bisulfite d'ammoniaque volatif, en azote et en eau.

« Ainsi, en chauffant fortement le sulfate d'ammoniaque, il y a eu formation d'eau. Et dans cette expérience de Davy, lorsqu'on se trouve en présence d'un acide oxygéné, la quantité d'eau recueillie est assez grande pour être admise d'une façon indiscutable. Le fluorhydrate d'ammoniaque, de même que le chlorhydrate, ne fournissant pas d'eau par décomposition, on était donc conduit à dire que l'acide fluorhydrique ne renfermait pas d'oxygène et qu'il était analogue à l'acide chlorhydrique. Or on sait par démonstration expérimentale que l'acide chlorhydrique est formé de chlore et d'hydrogène, il est donc logique de penser que l'acide fluorhydrique est produit par la combinaison de l'hydrogène avec le fluor.

« Cette expérience importante,faite par des mains exercées, ne parvint pas cependant à faire admettre d'une façon générale l'existence des hydracides.

« Les idées de Lavoisier sur le rôle de l'oxygène dans la formation des acides, idées qui avaient été très combattues au début, étaient alors si bien admises que beaucoup d'esprits se refusaient à croire à l'existence d'acides hydrogénés. Ce ne fut qu'après les recherches mémorables de Gay-Lussac sur le cyanogène et sur l'acide cyanhydrique, qu'il fut démontré d'une façon indiscutable qu'il pouvait exister des acides énergiques ne renfermant pas trace d'oxygène.

« D'ailleurs quand nous avons à comparer les combinaisons acides formées par le chlore, par exemple, ou le soufre, avec l'hydrogène, nous avons là deux types de composés tout à fait différents.

« Prenons un volume de chlore et un volume d'hydrogène ; sous l'action de la lumière ou d'une étincelle d'induction, ils s'uniront pour former deux volumes de gaz acide chlorhydrique, composé ayant toutes les propriétés d'un acide très énergique.

« Si nous combinons deux volumes d'hydrogène à un volume de vapeur de soufre, nous obtiendrons deux volumes de gaz hydrogène sulfuré, possédant encore une réaction acide, il est vrai, mais incomparablement plus faible que celle de l'acide chlorhydrique.

« Il est bien évident que par ses réactions énergiques, par le dégagement de chaleur qu'il produit au contact de l'eau et des bases, l'acide fluorhydrique doit être comparé à l'acide chlorhydrique, et non pas à l'acide sulfhydrique. Il se rapproche absolument de cet acide chlorhydrique formé d'un volume de chlore et d'un volume d'hydrogène unis sans condensation.

« Permettez-moi maintenant de vous rappeler une expérience beaucoup plus récente due à Gore. Ce chimiste anglais a chauffé du fluorure d'argent dans une atmosphère d'hydrogène. Il a vu dans ces conditions le volume gazeux doubler ; il semble donc bien que l'acide fluorhydrique soit formé d'un volume d'hydrogène uni à un volume de ce corps simple non encore isolé, le fluor. De plus, c'est bien ce même corps simple qui a quitté le florure d'argent pour s'unir à l'hydrogène et produire l'acide fluorhydrique.

« Ainsi, sans préparer ce fluor, sans pouvoir le séparer des corps avec lesquels il est uni, la chimie était parvenue à étudier et à analyser un grand nombre de ses combinaisons. Le corps n'était pas isolé, et cependant sa place était marquée dans nos classificetions. Et c'est là ce qui nous démontre bien l'utilité d'une théorie scientifique ; théorie qui sera regardée comme vraie pendant un certain temps, qui coordonnera les faits et permettera à l'esprit de nouvelles hypothèses, causes premières d'expériences, qui peu à peu détruiront cette même théorie, pour la remplacer par une autre plus en harmonie avec les progrès de la science.

« Et pour bien vous démontrer d'ailleurs combien ces prévisions étaient fondées, il me suffira de vous rappeler ce que disait M. Schützenberger en 1880 dans son important traité de chimie générale : « Au point de vue chimique, il est certain que le fluor est l'élément le plus actif » (t. Ier, p. 351) ; et ailleurs M. Schützenberger ajoute : « Bien que le fluor n'ait pas encore été isolé, on peut admettre qu'il s'unirait directement à l'hydrogène si les deux corps se trouvaient en présence à l'état de liberté ; en effet, la difficulté que l'on rencontre dans la préparation du fluor dérive précisémeent de l'énergie avec laquelle il s'unit à tous les corps simples et agit sur des composés binaires, tels que l'eau, pour s'emparer de l'hydrogène ou de l'élément électropositif » (t. II, p. 6). C'est ainsi que certaines propriétés du fluor étaient prévues avant même que son isolement ait été possible.

« Voyons maintenant quels ont été les essais tentés, non seulement sur cet

acide fluorhydrique, mais encore sur les fluorures, pour arriver à isoler le fluor

« Je vous parlais tout à l'heure des expériences de Davy, dans lesquelles il a démontré notamment que l'acide fluorhydrique ne renfermait pas d'oxygène. Outre ces expériences, Davy en a fait un grand nombre d'autres que je rappellerai en les résumant.

« On peut, d'une façon générale, diviser les recherches entreprises sur le fluor en deux grandes classes :

« 1° Expériences faites par voie électrolytique s'adressant soit à l'acide, soit aux fluorures.

« 2° Expériences faites par voie sèche.

« Dès le début de ces recherches, il était à prévoir que le fluor décomposerait l'eau quand on pourrait l'isoler ; par conséquent, toutes les tentatives qui ont été faites par la voie humide depuis les premiers travaux de Davy le furent sans aucune espèce de chance de succès.

« Humphry Davy a fait beaucoup d'expériences électrolytiques, et, ces expériences, il les a exécutées dans des appareils en platine ou en chlorure d'argent fondu. et au moyen de la puissante pile de la Société royale.

« Il a reconnu que l'acide fluorhydrique se décomposait tant qu'il contenait de l'eau, et qu'ensuite le courant semblait passer avec beaucoup plus de difficulté. Il a essayé aussi de faire jaillir des étincelles dans l'acide concentré, et il a pu, dans quelques essais, obtenir par cette méthode une petite quantité de gaz. Mais l'acide, bien que refroidi, ne tardait pas à se réduire en vapeurs ; le laboratoire devenait rapidement inhabitable. Davy fut même très malade pour s'être exposé à respirer les vapeurs d'acide fluorhydrique, et il conseille aux chimistes de prendre de grandes précautions pour éviter l'action de cet acide sur la peau et sur les bronches. Vous savez que Gay-Lussac et Thénard avaient eu également beaucoup à souffrir de ces mêmes vapeurs acides.

« Les autres expériences de Davy (je ne puis les citer toutes) ont été faites surtout en faisant réagir le chlore sur les fluorures. Elles présentaient des difficultés très grandes, car on ignorait à cette époque l'existence des fluorhydrates de fluorures, et l'on ne savait point préparer un certain nombre de fluorures anhydres.

« Ces recherches de Davy sont, comme on pouvait s'y attendre, de la plus haute importance, et une propriété remarquable du fluor a été mise en évidence par ce savant : dans les recherches où il avait été possible de produire une petite quantité de ce radical des fluorures, le platine ou l'or des vases dans lesquels se faisait la réduction était profondément attaqué. Il s'était formé dans ce cas des fluorures d'or ou de platine.

« Davy a varié beaucoup les conditions de ses expériences. Il a répété l'action du chlore sur un fluorure métallique dans des vases de soufre, de charbon, d'or, de platine, etc., il n'est jamais arrivé à un résultat satisfaisant. Il est conduit ainsi à penser que le fluor possédera sans doute une activité chimique beaucoup plus grande que celle des composés connus.

« Et en terminant son mémoire, Humphry Davy indique que ces expériences pourraient peut-être réussir si elles étaient exécutées dans des vases en fluorine.

Nous allons voir que cette idée a été reprise par différents expérimentateurs. La lecture du travail de Davy vous intéresse, vous captive au plus haut point. Je ne puis mieux comparer ce beau mémoire qu'à ces tableaux de maître, auxquels le temps ajoute un nouveau charme.

« C'est justement en opérant dans des appareils en fluorure de calcium que les frères Knox essayèrent de décomposer le fluorure d'argent par le chlore. La principale objection à faire à leurs expériences repose sur ce fait que le fluorure d'argent employé n'était pas sec. Il est en effet très difficile de déshydrater complètement les fluorures de mercure et d'argent. De plus, nous verrons par les recherches de M. Frémy que l'action du chlore sur les fluorures tend plutôt à former des produits d'addition, des fluochlorures, qu'à chasser le fluor et à le mettre en liberté.

« En 1848, Louyet, en opérant aussi dans des appareils en fluorine, étudia une réaction analogue : il fit réagir le chlore sur le fluorure de mercure. Les objections que l'on peut faire aux recherches des frères Knox s'appliquent aussi aux travaux de Louyet. M. Frémy a démontré que le fluorure de mercure préparé par le procédé de Louyet renfermait encore une notable quantité d'eau. Aussi les résultats obtenus étaient assez variables. Le gaz recueilli était un mélange d'air, de chlore et d'acide fluorhydrique dont les propriétés se modifiaient suivant la durée de la préparation.

« Les frères Knox se plaignirent aussi beaucoup de l'action de l'acide fluorhydrique sur les voies respiratoires, et, à la suite de leurs travaux, l'un d'eux rapporte qu'il a passé trois années à Gênes et en est revenu encore très souffrant. Quand à Louyet, entraîné par ses recherches, il ne prit pas assez de précautions pour éviter l'action irritante des vapeurs d'acide fluorhydrique, et il paya de sa vie son dévouement à la science.

« Ces recherches de Louyet amenèrent M. Frémy à reprendre, vers 1850, cette question de l'isolement du fluor. M. Frémy étudia d'abord avec méthode les fluorures métalliques, il démontra l'existence de nombreux fluorhydrates de fluorures, indiqua leurs propriétés et leur composition. Puis il fit réagir un grand nombre de corps gazeux sur ces différents fluorures ; l'action du chlore, de l'oxygène fut étudiée avec soin. Enfin toute son attention fut attirée sur l'électrolyse des fluorures métalliques.

« La plupart de ces expériences étaient faites dans des vases de platine, à des températures parfois très élevées. Lorsque, après cette étude générale des fluorures, M. Frémy reprit l'action du chlore sur les fluorures de plomb, d'antimoine, de mercure et d'argent, il montra nettement la presque impossibilité d'obtenir à cette époque ces fluorures absolument secs. Aussi l'on comprend que, dans ces recherches électrolytiques, ce savant se soit adressé surtout au fluorure de calcium.

« Ayant vu combien les fluorures retiennent l'eau avec avidité, il revient toujours à cette fluorine, qu'on trouve parfois dans la nature dans un grand état de pureté et absolument anhydre. C'est ce fluorure de calcium maintenu liquide, grâce à une haute température, qu'il va électrolyser dans un vase de platine.

« Dans ces conditions le métal calcium se porte au pôle négatif, et l'on voit,

autour de la tige de platine qui constitue l'électrode négative et qui se ronge avec rapidité, un bouillonnement indiquant la mise en liberté d'un nouveau corps gazeux.

« Certainement, dans ces expériences, du fluor a été isolé ; mais, représentez-vous cette électrolyse faite à la température du rouge vif. Combien l'expérience devient difficile dans ces conditions ; comment recueillir le gaz, comment en constater les propriétés ? Ce corps gazeux déplace l'iode des iodures ; mais aussitôt que l'on tente quelques essais, le métal alcalin, mis en liberté, perce la paroi de platine ; tout est à recommencer, l'appareil est mis hors d'usage.

« Loin de se décourager par les insuccès, M. Frémy apporte, au contraire, dans ces recherches, une persévérance incroyable. Il varie ses expériences, modifie ses appareils, et les difficultés ne font que l'encourager à poursuivre son étude.

« Deux faits importants se dégagent tout d'abord de ses travaux : l'un, qui est entré immédiatement dans le domaine de la science ; l'autre, qui semble avoir frappé beaucoup moins les esprits.

« Le premier, c'est la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre, de l'acide fluorhydrique pur. Jusqu'aux recherches de M. Frémy, on avait ignoré l'existence de l'acide fluorhydrique vraiment privé d'eau. Ayant préparé et analysé le fluorhydrate de fluorure de potassium, M. Frémy s'en sert aussitôt pour obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre.

« Il prépare ainsi un corps gazeux à la température ordinaire, qui se condense dans un mélange réfrigérant en un liquide incolore très avide d'eau. Voilà donc une réaction d'une grande importance : préparation de l'acide fluorhydrique pur.

« Le second fait, qui a pasé je dirai presque inaperçu, et qui m'a vivement intéressé, surtout à la fin de mes recherches, c'est que le fluor a la plus grande tendance à s'unir à presque tous les composés par voie d'addition.

« En un mot, le fluor forme avec facilité des composés ternaires et quaternaires. Faisons réagir le chlore sur un fluorure : au lieu d'isoler le fluor, nous préparerons un fluochlorure. Employons l'oxygène, nous ferons un oxyfluorure. Cette propriété nous explique l'insuccès des essais de Louyet, des frères Knox et d'autres opérateurs. Même en agissant sur des fluorures secs, dans une atmosphère de chlore, de brome ou d'iode, nous aurons plutôt des composés ternaires que du fluor libre. Ce fait a été nettement mis en évidence par M. Frémy. Et le mémoire de ce savant comportait un si grand nombre d'expériences, qu'il semble avoir découragé les chimistes, arrêté l'essor de nouvelles tentatives. Depuis 1856, date de la publication du mémoire de M. Frémy, les recherches sur l'acide fluorhydrique et sur l'isolement du fluor sont peu nombreuses. La question paraît subir un temps d'arrêt. Cependant, en 1869, un chimiste anglais, Gore, reprend avec méthode l'étude de l'acide fluorhydrique anhydre préparé par la méthode de M. Frémy ; il détermine son point d'ébullition, sa tension de vapeur aux différentes températures, enfin ses principales propriétés. Son mémoire est d'une exactitude remarquable. Des nombreuses recherches de Gore,

nous ne retiendrons pour le moment que les suivantes, sur lesquelles je veux appeler votre attention.

« Ce savant électrolyse dans un appareil spécial de l'acide fluorhydrique anhydre contenant une petite quantité de fluorure de platine, de telle sorte qu'il puisse recueillir les gaz produits à chaque électrode : il voit au pôle négatif se dégager de l'hydrogène en abondance, tandis que la tige qui terminait le pôle positif était rongée avec rapidité. Ce phénomène était identique à celui obtenu par M. Frémy dans l'électrolyse du fluorure de calcium. Gore vérifie ensuite cette observation de Faraday, que l'acide fluorhydrique contenant de l'eau laisse passer le courant, mais que l'acide fluorhydrique absolument pur, bien anhydre, n'est nullement conducteur. Dans une de ses expériences, Gore essaye d'électrolyser de l'acide fluorhydrique qui, par suite d'une impureté, était bon conducteur, et, voulant éviter l'usure de l'électrode de platine, il y substitue une baguette de charbon. Ce charbon, il le prépare avec soin en chauffant dans un courant d'hydrogène un bois dense, qui lui fournit une tige sonore, bonne conductrice de l'électricité. Une fois l'appareil monté, il commence l'expérience ; aussitôt une violente explosion se produit ; les morceaux de charbon sont brisés et projetés aux extrémités du laboratoire. Gore répète l'expérience plusieurs fois ; le résultat est toujours le même. Nous pouvons aujourd'hui donner l'explication de ce phénomène.

« Le charbon qu'il préparait ainsi par distillation d'un bois très dur était rempli d'hydrogène. Vous savez tous combien les gaz se condensent avec facilité dans le charbon ; les belles expériences de M. Melsens l'ont établi d'une façon très nette.

« Lorsque l'on électrolysait ensuite de l'acide fluorhydrique conducteur, en plaçant au pôle positif un semblable charbon, il se dégageait du fluor qui s'unit à l'hydrogène, comme nous le verrons plus loin, en produisant une violente détonation. Dans cette expérience de Gore, une petite quantité de fluor avait été mise en liberté, et c'est à sa combinaison avec l'hydrogène occlus dans le charbon que l'explosion était due.

« Dans ses dernières années, M. de Laurencel avait songé à faire réagir à nouveau le chlore sur le fluorure de mercure. Il voulait non seulement reprendre l'expérience de Louyet, mais la répéter dans un appareil de fluorine tel qu'il fût possible de faire réagir le chlore sur une très grande surface de fluorure de mercure. M. de Laurencel se rendit dans les Pyrénées, choisit lui-même des échantillons de fluorine d'une grande pureté et fit faire l'appareil que vous avez sous les yeux. On se figure difficilement ce qu'un semblable travail présente de délicat ; pour vous le faire comprendre, je n'aurai qu'à vous dire que l'appareil terminé est revenu à une trentaine de mille francs. Il se compose, comme vous le voyez par ce dessin, d'une chambre à réaction portant sur une grille en fluorine de nombreux fragments de fluorure de mercure.

« Le chlore arrive par un tube en fluorine, et les gaz recueillis, conduits par des tubes de même substance, se rendent dans ce bloc de fluorure de calcium incolore où des parties amincies doivent permettre de voir la couleur du gaz obtenu. Malheureusement M. de Laurencel ne put effectuer son expérience ; la mort

vint interrompre ses recherches, et je dois ce bel appareil à l'obligeance de M. le docteur Bouchard qui a bien voulu me le prêter pour tenter l'expérience que son ami n'a pas eu le temps de faire. Il est probable que nous obtiendrons dans cette réaction non pas un déplacement du fluor par le chlore, mais bien, comme je vous le disais précédemment, un produit d'addition, un fluochlorure de mercure. Quoi qu'il en soit, l'expérience mérite d'être reprise et exécutée avec soin.

« Enfin, pour terminer cet historique déjà bien long, je vous rappellerai les recherches si intéressantes de M. Guntz sur la chaleur de neutralisation de l'acide fluorhydrique en présence des bases et sur la chaleur de formation du fluorure de silicium.

« Et maintenant j'arrive aux expériences nouvelles dont j'ai à vous entretenir.

« Je suis parti dans ces recherches d'une idée préconçue. Si l'on suppose pour un instant que le chlore n'ait pas encore été isolé, bien que nous sachions préparer les chlorures métalliques, l'acide chlorhydrique, les chlorures de phosphore et d'autres composés similaires, il est de toute évidence que l'on augmentera les chances que l'on peut avoir d'isoler cet élément en s'adressant aux composés que le chlore peut former avec les métalloïdes.

« Il me semble que l'on obtiendrait plutôt du chlore, en essayant de décomposer le pentachlorure de phosphore ou l'acide chlorhydrique qu'en s'adressant à l'électrolyse du chlorure de calcium ou d'un chlorure alcalin.

« Ne doit-il pas en être de même pour le fluor ?

« Enfin le fluor étant, d'après les recherches antérieures et particulièrement celles de Davy et de M. Frémy, un corps doué d'affinités énergiques, on devait, pour pouvoir recueillir cet élément, opérer à des températures aussi basses que possible.

« Telles sont les considérations générales qui nous ont amené à reprendre d'une façon systématique l'étude des combinaisons formées par le fluor et les métalloïdes.

« Je me suis adressé tout d'abord au fluorure de silicium, et j'ai été frappé, dès ces premières recherches, de la grande stabilité de ce composé. Sauf les métaux alcalins qui, au rouge sombre, le dédoublent avec facilité, peu de corps agissent sur le fluorure de silicium. Il est facile de se rendre compte de cette propriété, si l'on remarque que sa formation est accompagnée d'un très grand dégagement de chaleur. M. Berthelot a démontré depuis longtemps que les corps composés sont d'autant plus stables qu'ils dégagent plus de chaleur au moment de leur production.

« J'estimais donc, à tort ou à raison, avant même d'avoir isolé le fluor, que si l'on parvenait jamais à préparer ce corps simple, il devrait se combiner avec incandescence au silicium cristallisé. Et chaque fois que, dans ces longues recherches, j'espérais avoir mis du fluor en liberté, je ne manquais pas d'essayer cette réaction ; on verra plus loin qu'elle m'a parfaitement réussi.

« Après ces premières expériences sur le fluorure de silicium, j'ai entrepris des recherches sur les composé du fluor et du phosphore.

« Je vous ai exposé l'année dernière ces travaux, et, après avoir étudié le tri-

fluorure de phosphore Ph Fl³ et le pentafluorure Ph Fl⁵, j'ai porté toute mon attention sur les réactions qui permettaient d'espérer un dédoublement. J'ai fait cette expérience, à laquelle avait songé Humphry Davy, de faire brûler le trifluorure de phosphore dans l'oxygène, et je me suis aperçu qu'il n'y avait pas eu de formation d'acide phosphorique et de mise en liberté du fluor, comme l'espérait le savant anglais, mais que le trifluorure et l'oxygène s'étaient unis pour donner un corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore :

$$PhFl^3 + O^2 = PhFl^3O^2.$$

« N'était ce pas là un nouvel exemple de cette facilité que possède le fluor de fournir des produits d'addition ?

« J'ai tenté alors, mais inutilement, l'action de l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore. Cependant le pentafluorure de phosphore découvert par M. Thorpe a pu être dédoublé par de très fortes étincelles en trifluorure et fluor :

$$PhFl^5 = PhFl^3 + Fl^2.$$

« Cette experience était faite dans une éprouvette de verre, sur la cuve à mercure ; vous pensez bien qu'immédiatement il se produisait du fluorure de silicium. On ne pouvait pas espérer dans ces conditions conserver le fluor, même noyé dans un excès de pentafluorure. J'ai alors songé à une autre réaction.

« On savait, depuis les recherches de M. Frémy, que le fluorure de platine produit dans l'électrolyse des fluorures alcalins se décomposait sous l'influence d'une température élevée. Ayant constaté que les fluorures de phosphore sont facilement absorbés à chaud par la mousse de platine, avec production finale de phosphure de platine, nous avions pensé que ce procédé de préparation du fluorure de platine permettrait d'isoler le fluor. En chauffant peu d'abord, l'absorption du fluorure de phosphore, par exemple, donnerait un mélange de phosphure et de fluorure de platine, et, la quantité de ce dernier étant assez grande, une élévation de température pourrait en dégager le fluor. Ces expériences et d'autres analogues ont été tentées dans les conditions les plus propres à en assurer le succès : elles ont fourni des résultats intéressants, mais qui n'avaient pas une netteté suffisante pour résoudre la question de l'isolement du fluor.

« En même temps que se poursuivaient les études précédentes, je préparais le trifluorure d'arsenic qui avait été obtenu par Dumas dans un grand état de pureté ; je déterminais ses constantes physiques, ainsi que quelques propriétés nouvelles, et j'apportais tous mes soins à étudier l'action du courant électrique sur ce composé.

« Le fluorure d'arsenic, corps liquide à la température ordinaire, composé binaire formé d'un corps solide, l'arsenic, et d'un corps gazeux, le fluor, semblaient se prêter dans d'excellentes conditions à des expériences d'électrolyse.

« J'ai dû, à quatre reprises différentes, interrompre ces recherches sur le fluorure d'arsenic, dont le maniement est plus dangereux que celui de l'acide fluorhydrique anhydre et dont les propriétés toxiques m'avaient mis dans l'impossibilité de continuer ces expériences.

« Je suis arrivé cependant à électrolyser ce composé en employant le courant produit par 90 éléments Bunsen. Dans ces conditions, le courant passe d'une façon continue ; l'arsenic se dépose à l'état pulvérulent au pôle négatif, et l'on voit se former sur l'électrode positive des bulles gazeuses qui montent dans le liquide, mais sont absorbées presque aussitôt. Le fluor mis en liberté est repris de suite par le trifluorure d'arsenic $AsFl^3$ qui passe à l'état de pentafluorure $AsFl^5$. Cette expérience, poursuivie pendant longtemps, ne m'a pas donné le fluor ; mais elle m'a fourni de précieux renseignements sur l'électrolyse des composés fluorés liquides, et elle m'a conduit à la décomposition de l'acide fluorhydrique anhydre.

« Pour arriver à l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, j'avais fait faire un petit appareil que vous avez sous les yeux et qui est formé d'un tube en U en platine portant sur chaque branche un tube abducteur placé au-dessus du niveau du liquide.

« Les deux ouvertures de ce tube en U devaient être fermées par des bouchons de liège imbibés au préalable de paraffine, ainsi que nous l'avions fait dans toutes nos expériences sur l'électrolyse du florure d'arsenic.

« Un fil de platine traversait chaque bouchon et était mis en communication avec une pile de cinquante éléments Bunsen.

« Nous avons préparé tout d'abord de l'acide fluorhydrique pur et anhydre et nous avons vu que ce liquide, ainsi que l'avait indiqué Faraday et ensuite Gore, ne conduisait nullement le courant.

« L'expérience a été variée de bien des façons, le résultat est toujours le même. Avec le courant fourni par 90 éléments Bunsen, la décomposition ne se produit que lorsqu'on s'adresse à un acide hydraté, et cette décomposition s'arrête aussitôt que toute l'eau a été séparée en hydrogène et oxygène. Il semblait donc impossible d'obtenir, par ce procédé, le dédoublement de l'acide fluorhydrique en ses éléments : hydrogène et fluor.

« Je me suis souvenu, à ce moment, que dans les études précédentes sur le fluorure d'arsenic, j'avais essayé de rendre ce liquide bon conducteur en l'additionnant d'une petite quantité de fluorure de manganèse ou de fluorhydrate de fluorure de potassium. Ce procédé fut appliqué à l'acide fluorhydrique, et c'est alors qu'après trois années de recherches, j'arrivai à la première expérience importante sur l'isolement du fluor.

« L'acide fluorhydrique contenant du fluorhydrate de fluorure de potassium se décompose sous l'action du courant, et, dans l'appareil que vous avez sous les yeux, on peut obtenir, au pôle négatif, un dégagement régulier de gaz hydrogène. Qu'obtient-on au pôle positif ? Rien. Une légère augmentation de pression, voilà tout. Seulement, en démontant l'appareil, on remarque que le bouchon de liège du pôle positif a été brûlé, carbonisé, sur une profondeur d'un centimètre. Le bouchon de liège paraffiné du pôle négatif n'a pas été altéré. Il s'est donc dégagé au pôle positif un corps agissant sur le liège avec une activité toute différente de celle de l'acide fluorhydrique. Je dois ajouter qu'afin de diminuer la tension de vapeur de l'acide fluorhydrique, nous avons refroidi ce liquide dans nos expériences au moyen de chlorure de méthyle qui, par une rapide évaporation, produit un froid de — 50°.

« Il a fallu, vous le comprenez bien, modifier l'appareil et particulièrement la fermeture du tube en U. Les bouchons en fluorine à frottement doux ne m'ont pas donné de bons résultats. La gomme laque ou la gutta-percha dont on les entourait était rapidement perforée par le corps produit au pôle positif. On dut alors recourir à une fermeture gazeuse, au moyen de pas de vis en platine, et voici, après bien des tâtonnements, comment l'expérience fut enfin disposée.

« On projette, en ce moment, sur cet écran, une coupe de ce dernier appareil. Le tube en U en platine est fermé, comme vous pouvez le voir, par des bouchons à vis. Chacun de ces bouchons est formé par un cylindre de spath fluor, bien serti dans un cylindre creux de platine, dont l'extérieur porte le pas de vis. Chaque bouchon de fluorine laisse passer en son axe une tige carrée de platine iridié (à 10 pour 100 d'iridium), moins attaquable que le platine pur. Ces tiges, plongeant par leur extrémité inférieure dans le liquide, servaient d'électrodes. Enfin deux ajutages en platine soudés à chaque branche du tube, au-dessous des bouchons, par conséquent au-dessus du niveau du liquide, permettaient aux gaz dégagés par l'action du courant de s'échapper au dehors. Nous devons ajouter qu'à chaque expérience, après avoir vissé les bouchons, on les recouvrait d'une couche de gomme laque.

« Pour obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre, on commence par préparer le fluorhydrate de fluorure de potassium en prenant toutes les précautions indiquées par M. Frémy. Lorsqu'on a obtenu ce sel pur, on le dessèche au bain-marie à 100°, et la capsule qui le contient est placée ensuite dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré et de deux ou trois bâtons de potasse fondue au creuset d'argent. L'acide et la potasse sont remplacés tous les matins pendant quinze jours, et le vide est toujours maintenu dans les cloches à 0m,02 de mercure environ.

« Il faut avoir soin, pendant cette dessiccation, de pulvériser le sel chaque jour dans un mortier de fer, afin de renouveler les surfaces ; lorsque le fluorhydrate ne contient plus d'eau, il tombe en poussière et peut alors servir à préparer l'acide fluorhydrique. Il est à remarquer que le fluorhydrate de fluorure de potassium bien préparé est beaucoup moins déliquescent que le fluorure.

« Lorsque le fluorhydrate est bien sec, il est introduit rapidement dans un alambic en platine, et que l'on a séché en le portant au rouge peu de temps auparavant. On le maintient à une douce température pendant une heure ou une heure et demie, de façon que la décomposition commence très lentement ; on perd cette première portion d'acide fluorhydrique formé, qui entraîne avec elle les petites traces d'eau pouvant rester dans le sel. Le récipient de platine est alors adapté à la cornue, et l'on chauffe plus fortement, tout en conduisant la décomposition du fluorhydrate avec une certaine lenteur. On entoure ensuite ce récipient d'un mélange de glace et de sel, et, à partir de ce moment, tout l'acide fluorhydrique est condensé et fournit un liquide limpide, bouillant à 19°,5, très hygroscopique et produisant, comme l'on sait, d'abondantes fumées en présence de l'humidité de l'air.

« Pendant cette opération, le tube U en platine, desséché avec le plus grand soin, a été fixé au moyen d'un bouchon dans un vase de verre cylindrique et

entouré de chlorure de méthyle. Jusqu'au moment de l'introduction de l'acide fluorhydrique, les tubes abducteurs sont reliés à des éprouvettes desséchantes contenant de la potasse fondue. Pour faire pénétrer l'acide fluorhydrique dans ce petit appareil, on peut l'absorber par l'un des tubes latéraux dans le récipient même où il s'est condensé.

« Dans quelques expériences, nous avons condensé directement l'acide fluorhydrique dans le tube en U entouré de chlorure de méthyle ; mais, dans ce cas, on doit veiller avec soin à ce que les tubes ne s'obstruent pas par de petites quantités de fluorhydrate entraîné, ce qui amène infailliblement une explosion ou des projections toujours très dangereuses avec un liquide aussi corrosif.

« Lorsqu'on a fait pénétrer, à l'avance, un volume déterminé d'acide fluorhydrique liquide dans le petit appareil en platine, refroidi par le chlorure de méthyle en ébullition tranquille, à la température de — 23°, on fait passer dans les électrodes le courant produit par 20 éléments Bunsen, grand modèle, montés en série. Un ampère-mètre placé dans le circuit permet de se rendre compte de l'intensité du courant.

« Si l'acide fluorhydrique renferme une petite quantité d'eau, soit par manque de soin, soit qu'on l'ait ajoutée avec intention, il se dégage tout d'abord au pôle positif de l'ozone, qui n'exerce aucune action sur le silicium cristallisé. Au fur et à mesure que l'eau contenue dans l'acide est ainsi décomposée, on remarque, grâce à l'ampère-mètre, que la conductibilité du liquide décroît rapidement. Avec de l'acide fluorhydrique absolument anhydre, le courant ne passe plus. Dans plusieurs de nos expériences, nous sommes arrivé à obtenir un acide anhydre tel, qu'un courant de 25 ampères était totalement arrêté.

« Afin de rendre ce liquide conducteur, nous y avons alors ajouté, avant l'expérience, une petite quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium séché et fondu ; environ 1 gramme pour 10 centimètres cubes d'acide. Dans ce cas, la décomposition se produit d'une façon continue, et l'on obtient : au pôle négatif, un gaz brûlant avec une flamme incolore et présentant tous les caractères de l'hydrogène ; au pôle positif, un gaz incolore d'une odeur pénétrante très désagréable, se rapprochant de celle de l'acide hypochloreux et irritant rapidement la muqueuse de la gorge et les yeux.

« Ce gaz est doué de propriétés très énergiques :

« Le soufre s'enflamme à son contact.

« Le phosphore prend feu et fournit un mélange d'oxyfluorure et de fluorures de phosphore.

« L'iode s'y combine avec une flamme pâle, en perdant sa couleur. L'arsenic et l'antimoine en poudre se combinent à ce corps gazeux avec incandescence.

« Le carbone semble être sans action.

« Le silicium cristallisé, froid, brûle au contact de ce gaz avec beaucoup d'éclat, parfois avec étincelles, en fournissant du fluorure de silicium qui a été recueilli sur le mercure et nettement caractérisé.

« Le bore adamantin de Deville brûle également, mais avec plus de difficulté, en se transformant en fluorure de bore. La petite quantité de carbone et d'aluminium qu'il contient entrave la combinaison. Pour faire ces différentes expé-

riences, il suffit de placer les corps solides dans un petit tube de verre et de les approcher de l'extrémité du tube de platine par lequel se dégage le fluor. On peut aussi répéter ces expériences en mettant de petits fragments des corps solides à étudier sur le couvercle d'un creuset de platine maintenu auprès de l'ouverture du tube abducteur.

« Ce gaz décompose l'eau à froid en fournissant de l'acide fluorhydrique et de l'ozone; il enflamme le sulfure de carbone, et, recueilli dans une capsule de platine remplie de tétrachlorure de carbone, il fournit un dégagement continu de chlore.

« Le chlorure de potassium fondu est attaqué à froid, avec dégagement de chlore.

« En présence du mercure, l'absorption est complète, avec formation de protofluorure de mercure de couleur jaune clair. Le potassium et le sodium deviennent incandescents et fournissent des fluorures.

« D'une façon générale, les métaux sont attaqués avec beaucoup moins d'énergie que les métalloïdes. Cela tient, pensons-nous, à ce que la petite quantité de fluorure métallique formé empêche l'attaque d'être plus profonde. Le fer et le manganèse en poudre légèrement chauffés brûlent en fournissant des étincelles.

« Les corps organiques sont violemment attaqués. Un morceau de liège, placé auprès de l'extrémité du tube de platine par lequel le gaz se dégage, se carbonise aussitôt et s'enflamme. L'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, le pétrole, prennent feu à son contact.

« En opérant dans de bonnes conditions, on peut obtenir à chaque pôle, un rendement de 1 lit.,5 à 2 litres de gaz par heure.

« Lorsque l'expérience a duré plusieurs heures et que la quantité d'acide fluorhydrique liquide restant au fond du tube n'est plus suffisante pour séparer les deux gaz, ils se recombinent à froid dans l'appareil en platine, avec une violente détonation.

« Nous nous sommes assuré par des expériences directes, faites au moyen d'ozone saturé d'acide fluorhydrique, qu'un semblable mélange ne produit aucune des réactions décrites précédemment. Il en est de même de l'acide fluorhydrique gazeux. Nous ajouterons que l'acide fluorhydrique employé ainsi que le fluorhydrate de fluorure étaient absolument exempts de chlore. Enfin, on ne peut pas objecter que le nouveau gaz produit soit un perfluorure d'hydrogène ; car, en présence de fer chauffé au rouge maintenu dans un tube de platine, il est absorbé entièrement sans dégagement d'hydrogène.

« Par l'électrolyse de l'acide fluorhydrique rendu conducteur au moyen de fluorhydrate de fluorure de potassium, on obtient donc au pôle négatif de l'hydrogène, et au pôle positif un dégagement continu d'un corps gazeux, présentant des propriétés nouvelles, doué d'affinités très énergiques : ce corps gazeux est le fluor.

« Maintenant que l'on connaît les principales propriétés du fluor, maintenant que cet élément a pu être isolé, je suis convaincu que l'on trouvera, malgré l'énergie de ses réactions, de nouvelles méthodes de préparation.

« Il est à croire que l'on arrivera à préparer le fluor par un procédé chimique fournissant de meilleurs rendements que le procédé électrolytique.

« Le fluor aura-t-il jamais des applications?

« Il est bien difficile de répondre à cette question. D'ailleurs, je puis le dire en toute sincérité, je n'y pensais guère au moment ou j'ai entrepris ces recherches, et je crois que tous les chimistes qui ont tenté ces expériences avant moi n'y pensaient pas davantage. Une recherche scientifique est une recherche de la vérité, et ce n'est qu'après cette première découverte que les idées d'application peuvent se produire avec utilité.

« Il est évident que lorsqu'on voit les grandes transformations industrielles qui se font aujourd'hui sous nos yeux, on ne peut se prononcer sur cette question. Après la préparation de l'acier Bessemer, la fabrication du manganèse au haut fourneau, la production de l'alizarine de synthèse, le chimiste hésite toujours à nier la vitalité industrielle d'une réaction de laboratoire.

« Quand on pense à la valeur qu'avaient certains métaux tels que le potassium et le sodium, lorsque Davy les préparait par voie électrolytique ; quand on se rappelle que, par le procédé de Gay-Lussac et Thénard, ils revenaient à quelques milliers de francs le kilogramme, et qu'aujourd'hui, grâce aux recherches de Henri Sainte-Claire Deville, ils ne coûtent plus que 10 à 20 francs, on n'ose plus dire qu'une réaction chimique ne saurait avoir d'applications industrielles.

« Seulement, et c'est par là que je termine, il est curieux de voir combien il faut d'efforts continus, de vues différentes, pour arriver à résoudre une de ces questions scientifiques. Je devrais dire plutôt pour faire progresser une de ces questions scientifiques, car en réalité un sujet n'est jamais fermé. Il reste toujours ouvert pour nos successeurs ; nous ne faisons qu'ajouter un anneau à une chaîne sans fin.

« L'avancement de la science est lent ; il ne se produit qu'à force de travail et de ténacité. Et lorsqu'on est arrivé à un résultat, ne doit-on pas par reconnaissance se reporter aux efforts de ceux qui vous ont précédé, de ceux qui ont lutté et peiné avant vous. N'est-ce pas en effet un devoir de rappeler les difficultés qu'ils ont vaincues, les vues qui les ont dirigées, et comment des hommes différents de pays et d'idées, de position et de caractère, mus seulement par l'amour de la science, se sont légués sans se connaître la question inachevée, afin qu'un dernier venu pût recueillir les recherches de ses devanciers, y ajouter, à son tour, sa part d'intelligence et de travail. Collaboration intellectuelle entièrement consacrée à la recherche de la vérité qui se poursuit ainsi de siècle en siècle.

« Ce patrimoine scientifique que nous cherchons toujours à étendre est une partie de la fortune de l'humanité ; nous devons garder un souvenir reconnaissant à tous ceux qui lui ont donné la chaleur de leur cœur et le meilleur de leur esprit.

« J'ajouterai encore un mot. Les recherches que je viens d'avoir l'honneur de vous exposer ont été faites à la Faculté des sciences de Paris, dans le laboratoire de M. Debray. Non seulement ce savant a mis à ma disposition des appareils

rares et coûteux, mais ce dont je ne saurais trop le remercier, il n'a cessé de m'encourager de ses bienveillants conseils, et son extrême bonté ne s'est jamais démentie un seul instant. Je dois ajouter d'ailleurs que j'ai trouvé à la Faculté des sciences toutes les facilités possibles de travail. M. Troost et M. Friedel allaient au-devant de nos besoins, et grâce à l'extrême obligeance de ces savants j'ai pu mener à bien et avec rapidité toutes ces expériences sur l'isolement du fluor. »

CHAPITRE IV.

MÉTALLOÏDES DE LA TROISIÈME FAMILLE ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS.

Azote. — Phosphore. — Arsenic.

AZOTE.

L'histoire de l'azote se confond avec celle de l'air; on trouvera donc tous les détails relatifs à la découverte de ce gaz dans le paragraphe suivant.

C'est Rutherford, professeur de botanique à l'Université d'Edimbourg, qui fit connaître, en 1772, l'existence de l'azote. Dans sa thèse *De aere mephitico*, il s'exprime ainsi : « Sed aer salubris et purus respirationem animali non modo « ex parte fit mephiticus, sed et aliam indolis suæ mutationem inde patitur. « Postquam enim omnis aer mephiticus (acide carbonique) ex eo, ope lexivii « caustici secretus et abductus fuerit, qui tamen restat nullo modo salubrior « inde evadit; nam quamvis nullam ex aqua calcis præcipitationem faciat haud « minus quam antea et flammam et vitam extinguit. »

Presqu'à la même époque, Schéele obtint l'azote en absorbant l'oxygène de l'air par le foie de soufre ou par un mélange de soufre et de limaille de fer.

En 1773, Lavoisier établit la composition de l'air, et montra que celui-ci contient environ les $^4/_5$ de son volume d'azote.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Aristote et ses disciples considéraient l'air comme un élément, et cette opinion régna presque jusqu'à la fin du XVIIIe siècle. Cependant longtemps avant la découverte de la composition de l'air, on avait observé certains faits tendant à prouver que ce fluide renferme un principe actif dans la combustion et la respiration, mêlé avec un principe inactif. Nous ne reviendrons pas ici sur tous les faits préliminaires qui ont mené à découvrir la composition de l'air ; ils ont, en

effet, été exposés avec détails dans la première partie de ce volume. (Voir *Création de la chimie pneumatique*).

Ce fut Lavoisier qui, en 1773, établit, d'une façon indiscutable, la véritable composition de l'air, et démontra que cet air est formé par le mélange de deux gaz, l'oxygène et l'azote. Pour arriver à ce résultat capital, il utilisa la propriété que possède le mercure de se combiner à l'oxygène de l'air à une température voisine de celle de son ébullition, et celle de l'oxyde de mercure de se décomposer au rouge en mercure et oxygène.

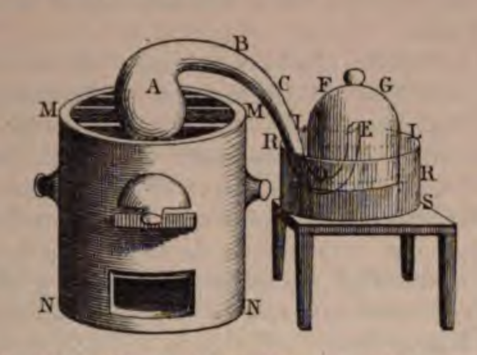


Fig. 37. — Extraite du *Traité de chimie* de Lavoisier.

Dans son *Traité élémentaire de Chimie*, Lavoisier décrit ainsi cette expérience célèbre :

« J'ai pris un matras A (fig. 37) de 36 pouces cubiques environ de capacité, dont le col BCDE était très long, et avait 6 à 7 lignes de grosseur intérieurement. Je l'ai courbé, comme on le voit représenté, de manière qu'il pût être placé dans un fourneau MMNN, tandis que l'extrémité E de son col irait s'engager sous la cloche FG, placée dans un bain de mercure RRSS. J'ai introduit dans ce matras 4 onces de mercure très pur, puis, en suçant avec un siphon que j'ai introduit sous la cloche FG, j'ai élevé le mercure jusqu'en LL ; j'ai marqué soigneusement cette hauteur avec une bande de papier collé, et j'ai observé exactement le baromètre et le thermomètre.

« Les choses ainsi préparées, j'ai allumé du feu dans le fourneau MMNN, et je l'ai entretenu presque continuellement pendant douze jours, de manière que le mercure fut échauffé jusqu'au degré nécessaire pour le faire bouillir.

« Il ne s'est rien passé de remarquable pendant tout le premier jour : le mercure, quoique non bouillant, était dans un état d'évaporation continuelle, il tapissait l'intérieur des vaisseaux de gouttelettes, d'abord très fines, qui allaient ensuite en augmentant, et qui, lorsqu'elles avaient acquis un certain volume, retombaient d'elles-mêmes au fond du vase et se réunissaient au reste du mercure. Le second jour, j'ai commencé à voir nager sur la surface du mercure de petites parcelles rouges, qui, pendant quatre ou cinq jours, ont augmenté en nombre et en volume, après quoi elles ont cessé de grossir et sont restées absolument dans le même état. Au bout de douze jours, voyant que la coloration du

mercure ne faisait plus aucun progrès, j'ai éteint le feu et j'ai laissé refroidir les vaisseaux. Le volume de l'air contenu, tant dans le matras que dans le col et sous la partie vide de la cloche, réduit à une pression de 28 pouces et à 10 degrés du thermomètre, était, avant l'opération, de 50 pouces cubiques environ. Lorsque l'opération a été finie, le même volume, à pression et à température égales, ne s'est plus trouvé que de 42 à 43 pouces; il y avait eu par conséquent une diminution d'un sixième environ. D'un autre côté, ayant rassemblé soigneusement les parcelles rouges qui s'étaient formées, et les ayant séparées, autant qu'il était possible, du mercure coulant dont elles étaient baignées, leur poids s'est trouvé de 45 grains.

« J'ai été obligé de répéter plusieurs fois cette calcination du mercure en vaisseaux clos, parce qu'il est difficile, dans une seule et même expérience, de conserver l'air dans lequel on a opéré, et les molécules rouges ou chaux de mercure qui s'est formée. Il m'arrivera souvent de confondre ainsi, dans un même récit, le résultat de deux ou trois expériences du même genre.

« L'air qui restait après cette opération, et qui avait été réduit aux cinq sixièmes de son volume par la calcination du mercure, n'était plus propre à la respiration ni à la combustion; car les animaux qu'on y introduisait y périssaient en peu d'instants, et les lumières s'y éteignaient sur le champ, comme si on les eût plongées dans de l'eau.

« D'un autre côté, j'ai pris les 45 grains de matière rouge qui s'était formée pendant l'opération, je les ai introduits dans une très petite cornue de verre, à laquelle était adapté un appareil propre à recevoir les produits liquides et aériformes qui pourraient se séparer; ayant allumé du feu dans le fourneau, j'ai observé qu'à mesure que la matière rouge était échauffée, sa couleur augmentait d'intensité.

« Lorsqu'ensuite la cornue a approché de l'incandescence, la matière rouge a commencé à perdre peu à peu de son volume, et en quelques minutes elle a entièrement disparu; en même temps il s'est condensé dans le petit récipient 41 grains et demi de mercure coulant, et il a passé sous la cloche 7 à 8 pouces cubiques d'un fluide élastique beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion et la respiration des animaux.

« Ayant fait passer une portion de cet air dans un tube de verre d'un pouce de diamètre, et y ayant plongé une bougie, elle y répandait un éclat éblouissant: le charbon, au lieu de s'y consumer paisiblement comme dans l'air ordinaire, y brûlait avec flamme et une sorte de décrépitation, à la manière du phosphore, et avec une vivacité de lumière que les yeux avaient peine à supporter. Cet air que nous avons découvert presqu'en même temps, M. Priestley, M. Schéele et moi, a été nommé, par le premier, air dephlogistiqué; par le second, air empyréal. Je lui avais d'abord donné le nom d'*air éminemment respirable*; depuis on y a substitué celui d'*air vital*.

« En réfléchissant sur les circonstances de cette expérience, on voit que le mercure, en se calcinant, absorbe la partie soluble et respirable de l'air, ou, pour parler d'une manière plus rigoureuse, la base de cette partie respirable; que la portion d'air qui reste est une espèce de mofette, incapable d'entretenir la res-

piration et la combustion ; l'air de l'atmosphère est donc composé de deux fluides élastiques de nature différente et pour ainsi dire opposée.

« Une preuve de cette importante vérité, c'est qu'en recombinant les deux fluides élastiques qu'on a ainsi obtenus séparément, c'est-à-dire les 42 pouces cubiques de mofette ou air irrespirable, et les 8 pouces cubiques d'air respirable, on reforme de l'air, en tout semblable à celui de l'atmosphère, et qui est propre, à peu près au même degré, à la combustion, à la calcination des métaux et à la respiration des animaux.....

« On a vu que l'air de l'atmosphère était principalement composé de deux fluides aériformes ou gaz, l'un respirable, susceptible d'entretenir la vie des animaux, dans lequel les métaux se calcinent et les corps combustibles peuvent brûler ; l'autre, qui a des propriétés absolument opposées, que les animaux ne peuvent respirer, qui ne peut entretenir la combustion, etc. Nous avons donné à la base de la portion respirable le nom d'oxygène, en le dérivant de deux mots grecs ὀξύς, *acide*, γείνομαι, *j'engendre*, parce qu'en effet une des propriétés les plus générales de cette base est de former des acides en se combinant avec la plupart des substances.....

« Les propriétés chimiques de la partie non respirable de l'air de l'atmosphère n'étant pas encore très bien connues, nous nous sommes contentés de déduire le nom de sa base de la propriété qu'a le gaz de priver de la vie les animaux qui le respirent, nous l'avons donc nommé azote, de l'α privatif des Grecs, et de ζωή, *vie*. »

Tandis que Lavoisier exécutait ces expériences sur la composition de l'air, Schéele arrivait, de son côté, aux mêmes résultats.

L'air, dit-il, est composé de deux espèces de fluides élastiques, et, pour le démontrer, il cite les expériences suivantes :

« *Première expérience.* — Ayant fait dissoudre une once de foie de soufre alcalin dans huit onces d'eau, je versai quatre onces de cette dissolution dans une bouteille vide, qui pouvait contenir 24 onces d'eau ; je la fermai avec un bouchon le plus exactement qu'il me fût possible ; je renversai la bouteille ; j'en posai le col dans un petit vase plein d'eau : je la laissai pendant 15 jours dans cette position. Pendant cet intervalle, la dissolution perdit une partie de sa couleur rouge, et il se précipita quelque peu de soufre. Ce temps révolu, je pris la bouteille ; je la tins la tête plongée dans un grand bassin d'eau, et le corps au-dessus de l'eau : je la débouchai dans cette position sous l'eau, qui s'y éleva rapidement ; je la fermai, la retirai de l'eau, et trouvai que le fluide qu'elle contenait pesait 10 onces. Si l'on en déduit les 4 onces de dissolution sulfureuse, il reste 6 onces. Il s'était donc perdu, dans quinze jours, 6 parties d'air sur 24.

« *Deuxième expérience.* — Je répétai l'expérience précédente avec la même quantité de foie de soufre, avec la seule différence que je n'abandonnai la bouteille hermétiquement bouchée que pendant huit jours, au bout desquels je trouvai que de vingt parties d'air, il ne s'en était perdu que quatre. Une autre fois je ne touchai à ma bouteille qu'après quatre mois : la solution était encore d'un jaune un peu foncé ; mais il ne s'était perdu que six parties d'air, comme dans la première expérience.

« *Troisième expérience.* — Je mêlai, avec une demi-once de la même solution, deux onces d'alcali caustique, préparé avec de l'alcali, du tartre et de la chaux vive, qui, ainsi que la solution de foie de soufre, ne précipitait pas l'eau de chaux : ce mélange était jaune. Je le mis dans ma bouteille ; et, après l'avoir laissé reposer, hermétiquement fermée, pendant quinze jours, le mélange était absolument sans couleur et sans dépôt. Ayant fait une petite ouverture dans le bouchon, l'air s'y introduisit avec sifflement. J'en conclus avec raison qu'il était diminué dans la bouteille.

« *Quatrième expérience.* — Je pris quatre onces d'une solution de soufre dans l'eau de chaux ; je la mis dans une bouteille que je fermai avec soin. Au bout de quinze jours, la couleur jaune avait disparu, et de vingt parties d'air, il s'en était perdu quatre. La solution ne contenait plus de soufre ; mais il s'en était précipité une poudre dont la plus grande partie était du gypse. Le foie de soufre volatil diminue aussi le volume de l'air ; mais le soufre et l'acide sulfureux volatil n'y occasionnent aucun changement.

« *Cinquième expérience.* — Je suspendis des morceaux de linge trempés dans une solution d'alcali de tartre sur du soufre brûlant. Lorsque l'alcali fut saturé d'acide volatil, je mis ces chiffons dans un matras que je bouchai de mon mieux avec de la vessie mouillée. Dans trois semaines, la vessie fut considérablement affaissée. Je piquai la vessie en renversant le matras, et en tenant son ouverture sous l'eau ; elle y monta rapidement, et en remplit la quatrième partie.

« *Sixième expérience.* — J'ai recueilli dans une vessie l'air nitreux que produit la dissolution des métaux par l'acide nitreux ; et après avoir bien ficelé la vessie, je la mis dans un matras dont je fermais l'ouverture avec un morceau de vessie mouillée. L'air nitreux perdit peu à peu son élasticité ; la vessie s'aplatit, jaunit, et fut corrodée par l'eau forte. Quinze jours étant écoulés, je piquai la vessie qui fermait le matras en le tenant renversé dans l'eau, qui s'y éleva avec véhémence. Elle en remplit le tiers.

« *Septième expérience.* — Je mis le col d'un matras dans un vase d'huile de térébenthine. L'huile monta tous les jours d'une ligne dans le matras, et au bout de quinze jours, elle en occupa la quatrième partie. Je laissai l'appareil dans le même état encore pendant trois semaines, sans que l'huile s'élevât davantage. Cette propriété est commune à toutes les huiles qui sèchent à l'air, et qui s'y convertissent en matière résineuse. Mais les huiles de térébenthine et de lin s'élèvent plutôt lorsque le matras a d'abord été rincé avec un alcali caustique concentré. Je versai deux onces d'huile animale de Dippel, sans couleur, et limpide comme de l'eau, dans une bouteille que je bouchai avec soin. Au bout de deux mois, l'huile était épaissie et noire. Je débouchai alors la bouteille en la tenant renversée dans l'eau, qui en remplit le quart.

« *Huitième expérience.* — Je fis dissoudre deux onces de vitriol de Mars (sulfate de fer) dans trente-deux onces d'eau, et je précipitai cette dissolution par un alcali caustique. Le précipité ferrugineux, d'un vert foncé, s'étant déposé, j'en décantai ce qui était clair, et je le mis dans la bouteille ci-dessus (6e expérience), avec le reste de l'eau que j'avais laissé sur le précipité ; je la scellai hermétiquement. Dans quinze jours (durant lesquels j'avais fréquemment secoué

la bouteille), cette chaux de fer verte avait pris la couleur du safran de Mars ; et de quarante parties d'air, il y en eut douze de perdues. En humectant de la limaille de fer avec un peu d'eau et la gardant pendant quelques semaines dans une bouteille bien fermée, il se perd aussi une partie d'air. La dissolution du fer dans le vinaigre produit le même effet sur l'air, et dans ce cas le fer se précipite en entier sous la forme d'un crocus jaune. La dissolution de cuivre dans l'esprit de sel ainsi renfermé diminue aussi l'air. La lumière ne saurait brûler dans aucune de ces espèces d'air dont le volume a été diminué, et l'on ne saurait y rendre visible la plus légère étincelle ».

Voici les conclusions que Schéele tira des huit expériences précédentes :

« La présence du phlogistique, cette base inflammables élémentaire, est prouvée par chacun de ces procédés. Ils nous démontrent de plus que l'air attire fortement le principe inflammable des corps, qu'il les leur enlève, et que par le passage du phlogistique dans l'air il se perd une quantité notable d'air. Il est certain que le phlogistique est l'unique cause de cet effet, puisque dans la 3e expérience, il ne reste plus de trace de soufre, et que l'alcali non coloré contient à peine un peu de tartre vitriolé, d'après l'examen que j'en ai fait. La 4e expérience le prouve de même : mais le soufre en lui-même et l'acide sulfureux volatil n'ayant point d'action sur l'air, il est clair que la décomposition du foie de soufre s'opère par cette loi d'une double affinité ; que les alcalis et la chaux attirent l'acide du soufre et l'air de son phlogistique.

« Les mêmes expériences prouvent encore qu'une quantité donnée d'air ne peut s'unir, et pour ainsi dire, se saturer qu'avec une certaine quantité de principe inflammable.

« Le phlogistique que ces corps ont perdu existe-t-il encore dans l'air qui est resté dans la bouteille ? Ou l'air qui s'est dissipé s'est-il uni ou fixé avec le foie de soufre, les huiles et les autres matières semblables, etc. ? Ce sont deux questions très-importantes ».

La première opinion est démentie par la plus grande légèreté de cet air residu et par son poids absolu moindre. Quant à la seconde, Schéele dit avoir fait des tentatives inutiles pour retrouver l'air dans ces corps. Mais il recherchait cet air absorbé sous forme d'*air fixe* (acide carbonique). « Aucune des expériences détaillées ci-dessus ne me parut plus susceptible de cette tentative que la troisième, parce que son résidu est, comme on vient de le dire, du tartre vitriolé et de l'alcali : en conséquence, je jetai de cet alcali caustique dans de l'eau de chaux, pour vérifier si l'air perdu avait été converti en air fixe. Ma tentative fut inutile; il n'y eut point de précipité.

« J'essayai encore de diverses manières de retirer l'air perdu de ce mélange alcalin. Le résultat ayant toujours été le même, je ne détaillerai point mes expériences pour éviter la proxilité : mais je conclus de celles que j'ai rapportées, que l'air est composé de deux fluides différents, dont l'un ne manifeste aucune affinité avec le phlogistique, tandis que l'autre, qui forme la troisième et la quatrième partie de toute la masse de l'air, est proprement destiné à l'attirer. C'est par des expériences ultérieures, et non par des conjectures, qu'il faut examiner ce qu'est devenue cette dernière espèce d'air, après qu'elle s'est unie au phlogistique ».

Pour faire cette preuve, Schéele s'adressa aux phénomènes de la combustion, en commençant par celle des corps combustibles, qui, en brûlant, ne donnent point de fluide élastique. En chauffant du phosphore dans un matras fermé hermétiquement, il vit le phosphore fondre, puis s'enflammer ; le matras se remplit d'un nuage blanc d'acide phosphorique qui s'attacha à ses parois. Après le refroidissement du matras, il l'ouvrit en le tenant renversé sous l'eau, et constata que sur 30 pouces d'air (capacité du matras), il en avait disparu 9 pouces, soit à peu près un tiers. Ayant laissé dans le même matras bien bouché plusieurs morceaux de phosphore pendant six semaines, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il eût cessé de luire dans l'obscurité, il trouva également qu'il avait disparu un tiers de l'air. L'inflammation de l'hydrogène, obtenu par l'attaque du fer ou du zinc au moyen de l'acide sulfurique, dans un matras jaugé contenant de l'air, diminua celui-ci de un cinquième de son volume. L'air restant ne donnait pas de précipité avec l'eau de chaux ; il ne contenait donc pas d'acide carbonique.

Schéele fit alors des expériences avec des corps, qui, en brûlant fournissent un fluide aériforme. Il trouva que les chandelles, le charbon et l'esprit de vin ne diminuent que très peu le volume de l'air dans lequel ils brûlent, en raison de l'acide aérien (acide carbonique) qu'ils donnent pendant leur combustion. Si on absorbe cet acide par l'eau de chaux, on trouve une diminution de un dix-neuvième dans le volume de l'air. En examinant la combustion du soufre, il constata que la sixième partie de la totalité de l'air s'était perdue pendant la combustion. « Cependant, dit-il, l'eau de chaux ne fut pas précipitée ; ce qui prouve que si le soufre n'exhale pas d'air fixe en brûlant, il en émane une autre substance qui a quelque rapport avec l'air. Cette substance est l'acide sulfureux volatil qui s'empare de l'espace abandonné par l'air au moment de sa combinaison avec le phlogistique. Il est remarquable que le phlogistique diminue si considérablement le volume de l'air toutes les fois qu'il se combine avec lui, soit qu'on le sépare des corps par la combustion, soit qu'on emploie tout autre moyen pour l'en dégager ».

Schéele, après avoir préparé l'oxygène par les moyens que nous avons indiqués précédemment (voir *Oxygène*), examine ce qui se passe lorsqu'on fait brûler un corps dans ce gaz. Il constate que ce gaz disparaît entièrement pendant la combustion, et qu'il y a un dégagement de chaleur d'autant plus considérable que la disparition est plus rapide.

Schéele conclut de ses expériences que dans toute combustion, le phlogistique dégagé des corps combustibles se combine à l'air, et que le résultat de cette combinaison est de la chaleur qui passe à travers les vaisseaux. Le chimiste suédois avait négligé d'examiner le poids des matières qui avaient opéré la diminution de l'air ou l'absorption de l'oxygène ; autrement, il se serait aperçu que ce poids se trouve augmenté de celui de l'air qui manque, comme l'avait déjà constaté Lavoisier, et que ce gaz se combine avec les corps combustibles.

« Lorsque, pour expliquer la disparition d'une partie de l'air, dit Fourcroy, et la légèreté spécifique de celui qui restait, Schéele a été conduit à penser que la chaleur dégagée était composée de l'air des vaisseaux et du phlogistique des combustibles, il a commencé, comme l'observe Lavoisier, à tirer des conséquen-

ces qui ne découlaient pas des expériences : son système n'étant appuyé que sur le fait qu'il y a perte de matière dans les calcinations et les combustions, c'est cet article qu'il s'agissait de constater ; c'est le fait qui est faux, et dans lequel gît véritablement l'erreur de Schéele : c'est une supposition démentie par des expériences positives, et que Schéele n'a adoptée que parce qu'il n'a pas poursuivi ses expériences aussi loin qu'il l'aurait pu faire et jusqu'aux résultats déjà obtenus par Lavoisie ».

En 1781, Lavoisier combattit d'une manière victorieuse le système de Schéele, et le renversa pour toujours. (Voir Chapitre II de la première partie).

En 1779, Schéele donna un mémoire sur l'analyse de l'air ; comme ce mémoire n'est pas très long, nous allons le reproduire ici textuellement.

Expériences sur la quantité d'air pur qui se trouve dans notre atmosphère.

« On sait que l'on ne doit pas regarder notre air comme un simple fluide élastique, parce que si l'on en sépare tout l'hétérogène qui s'y trouve mêlé, on trouve, suivant les nouvelles expériences qui ont été faites sur l'air, qu'il consiste en deux espèces très distinctes l'une de l'autre : l'une s'appelle *air vicié*, parce qu'il est absolument dangereux et mortel, soit pour les animaux, soit pour les végétaux, et qu'il altère en partie toute la masse de l'air ; l'autre, au contraire, s'appelle *air pur* ou *air du feu*, parce qu'il est tout à fait salutaire et qu'il entretient la respiration, conséquemment la circulation du sang. Nous ne pouvons donner aucune idée claire et distincte, ni sur sa nature, ni sur sa formation ; nous savons seulement qu'il ne fait que la plus petite partie de toute la masse atmosphérique.

« Comme nous savons encore que ce dernier est de la plus grande nécessité pour la conservation de notre santé, et qu'on n'est pas sûr qu'il y en a toujours la même quantité présente dans notre atmosphère, je me suis proposé de faire, pendant tout le cours de l'année, des expériences sur ce sujet.

« Il est certain que lorsque l'air pur rencontre une matière inflammable mise en liberté, il s'en approche, se sépare de l'air vicié, et disparaît, pour ainsi dire, à vue d'œil.

« Dès lors, si une quantité donnée d'air ordinaire est renfermée dans quelque vase, et qu'il y rencontre du phlogistique, on peut juger, par la quantité d'air vicié qui y reste, combien ce même air contenait d'air pur. Quoiqu'il y ait plusieurs mélanges phlogistiques capables de remplir cet objet, j'ai observé cependant que le soufre et la limaille de fer étaient jusqu'à présent ce qui convenait le mieux.

« Je réduisis en poudre très fine une partie de soufre ; j'y mêlai deux parties de limaille de fer non rouillée : j'humectai le tout avec un peu d'eau ; je mis ce mélange dans plusieurs petites bouteilles, que je bouchai très exactement ; j'eus encore attention que la poudre fut bien pressée au fond : car, comme après l'espace de douze heures de temps, pendant lequel se fait l'union du soufre et du fer (ce qui est indiqué par une couleur noire), le volume de cette mixtion augmente sensiblement, les vaisseaux auraient bien pu se rompre. Je vais pré-

sentement rendre compte du procédé que j'ai suivi pour contenter là-dessus ma curiosité.

« Je mis au fond du vase A (fig. 38) un support formé d'un tuyau de verre fixé sur un petit piédestal de plomb ; l'extrémité supérieure du tuyau portait un petit plateau horizontal, sur lequel je plaçai un petit vaisseau C, rempli du mélange de fer et de soufre, dont j'ai parlé plus haut ; je renversai sur le tout le verre cylindrique D, et je remplis d'eau le vaisseau A.



Fig. 38. — Extraite du *Mémoire de Schèele.*

« Comme le froid était très vif et que l'eau se congelait, j'employai de l'eau-de-vie au lieu d'eau.

« J'avais disposé le verre cylindrique de la manière suivante. Il contenait 34 onces d'eau ; mais comme le petit vaisseau C, le mélange qui devait le remplir, et son support, déplaçaient la valeur d'une once d'eau, il n'en restait plus que 33 onces.

« Comme j'étais déjà convaincu, par les expériences des autres et par les miennes propres, que l'air pur n'excède jamais le tiers de toute la masse, je collai en E, à l'extérieur du récipient cylindrique, une bande de papier, qui, par sa longueur, marquait le tiers de sa capacité, savoir 11 onces d'eau ; je divisai la bande en onze parties égales, et à côté de ces divisions, tracées à l'encre, j'écrivis les nombres en petits caractères ; de sorte que chaque ligne indiquait $\frac{1}{33}$ de ce qui était renfermé dans le récipient ; j'appliquai un vernis sur cette bande de papier, pour empêcher la dissolution de la colle et de l'écriture.

« Le 1[er] janvier 1778, je commençai mes expériences. Après avoir rempli de mon mélange de fer le vaisseau C, je renversai dessus le récipient de verre ainsi disposé, et j'observai la hauteur du baromètre et du thermomètre. L'eau commença à monter dans le verre cylindrique D, et huit heures après elle s'arrêta à la hauteur de 9 degrés.

« Quoique j'eusse encore laissé le verre dans la même position pendant six heures, je trouvai cependant que l'eau n'avait pas monté plus haut : le baromètre et le thermomètre n'avaient non plus éprouvé aucune variation.

« Le jour suivant, je répétai la même expérience, après avoir fait passer du nouvel air dans le récipient ; mais l'eau s'arrêta encore au même point. Le 3 janvier l'air était de même.

« Le 4 janvier, je vis l'eau monter plus lentement dans une nouvelle expérience ; car il se passa quatorze heures entières avant que l'eau reprit sa première hauteur. De là je conclus que le mélange du vaisseau avait perdu la plus grande partie de son phlogistique ; en conséquence, pour me rapprocher de la 4e expérience, je remplis toujours par la suite le vaisseau avec un nouveau mélange.

« Je continuai chaque jour ces expériences pendant tout le mois de janvier, et je remplis souvent le verre de nouvel air, même pendant la nuit ; mais je trouvai toujours la même proportion d'air dans notre atmosphère. Quelquefois, à la vérité, l'eau s'élevait un peu plus, quelquefois elle s'arrêtait un peu plus bas ; mais cela provenait de ce que le baromètre et le thermomètre montaient et descendaient successivement. Je crus donc que cela suffisait, et qu'il fallait disposer mes expériences de la manière suivante quatre fois la semaine seulement.

« En février, l'air se maintint absolument de la même manière que la précédente : mais le 23 mars l'eau ne s'éleva qu'à la hauteur de 8 degrés ; ce qui était d'autant plus étonnant, que le froid était augmenté, et que le baromètre était monté.

« Le 19 avril, l'eau s'éleva jusqu'à 10 degrés, quoique ni le baromètre ni le thermomètre n'eussent éprouvé aucune variation : l'air se soutint de même jusqu'au 21 : ensuite l'eau se tint chaque jour à 9 degrés.

« En mai et juin, elle se tint toujours entre 8 et 9 degrés. Le 30 juillet, elle monta à 10. Elle resta entre 8 et 9 pendant tout le mois d'août ; mais depuis le 3 jusqu'au 15 septembre, elle monta à 9 degrés : après quoi elle se tint entre 8 et 9.

« Le 5 octobre, elle monta de nouveau à 10 degrés pendant les plus fortes tempêtes, mais ensuite elle resta entre 8 et 9 jusqu'au 4 novembre : alors elle n'alla plus qu'à 8 ; de même le 5, le baromètre étant fort haut ; ensuite elle resta entre 8 et 9.

« Le 20, elle monta à 10 degrés, le baromètre étant aussi haut que le 4 et le 5. Le 21, elle n'alla qu'à 8 ; ensuite elle resta entre 8 et 9 jusqu'au 8 décembre : alors elle monta jusqu'à 9 degrés, le baromètre étant bas ; mais de là jusqu'au 31, elle ne monta qu'entre 8 et 9.

« On voit donc par là que notre atmosphère doit toujours contenir (à quelques différences près) une certaine quantité d'air déplogistiqué ou d'air pur, c'est-à-dire $\frac{9}{33}$; ce qui est très surprenant, et dont j'avoue qu'il est est difficile de se rendre compte, vu qu'une grande quantité d'air pur entrant dans une nouvelle combinaison, soit pour l'entretien du feu, soit avec les végétaux, soit par la respiration, il y en a une portion considérable de corrompue, qui se transforme en acide aérien : nouvelle preuve des soins incomparables du Créateur pour tous les êtres vivants ».

Priestley, pendant l'année 1773 et au commencement de 1774, chercha de son côté à déterminer la composition de l'air.

« J'ai observé, dit Priestley, qu'il y a, dans plusieurs différents cas, une *diminution* remarquable de l'air commun ou respirable, en raison de laquelle il est toujours rendu incapable d'être respiré, de faire effervescence avec l'air nitreux, et d'être diminué ultérieurement par aucune autre cause. J'avais observé ensuite que les procédés qui produisaient cet effet étaient la combustion des chandelles, la respiration des animaux, la putréfaction des substances végétales ou animales, l'effervescence de la limaille de fer et de soufre, la calcination des métaux, la vapeur du charbon, les effluves d'une peinture faite avec du blanc de plomb et de l'huile, et un mélange d'air nitreux.

« J'observai que tous les procédés s'accordent avec cette seule circonstance, que le principe, que les chimistes appellent phlogistique, est mis en liberté. Et de là je conclus que la diminution de l'air était, de manière ou d'autre, la conséquence de ce qu'il était surchargé de phlogistique ; et que l'eau, ainsi que les végétaux dans leur accroissement, servaient à rétablir cet air dans un état propre à la respiration, en absorbant le phlogistique superflu. Plusieurs expériences que j'ai faites depuis, tendent à confirmer cette supposition.

« J'ai trouvé que l'air commun est diminué et rendu nuisible par le foie de soufre, qui, à ce que disent les chimistres, exhale du phlogistique et rien de plus. La diminution, dans ce cas, a été d'un cinquième du tout ; et après cela, ainsi que dans les autres cas analogues, l'air ne fait point effervescence avec l'air nitreux.

« J'ai trouvé aussi, d'après M. Hales, que l'air est diminué par le phosphore de Homberg.

« On produit le même effet en brûlant de la poudre à canon dans l'air : ce que j'ai éprouvé, en brûlant la poudre dans un récipient à demi vidé d'air. L'air fut plus altéré par ce procédé, qu'il ne l'aurait été par la combustion des chandelles.

« L'air est diminué par un ciment fait avec moitié térébenthine commune et moitié cire. J'observai cet effet par le plus grand des hasards. Ayant bouché dans une machine pneumatique de la construction de M. Smeaton, l'extrémité du siphon qui est exposée à l'air extérieur, avec ce ciment (que je savais devoir interdire absolument le passage à l'air), au lieu de la sceller hermétiquement ; j'observai qu'au bout d'un certain temps, le mercure s'élevait continuellement dans la branche extérieure du siphon, en sorte que les mesures, que je marquais dessus, ne m'étaient d'aucun usage ; et lorsque j'ouvrais cette extrémité du tube et que je la rebouchais, le même effet avait toujours lieu. Soupçonnant, enfin, qu'il devait provenir de ce que le morceau de ciment diminuait l'air auquel il était exposé, j'en enduisis tout l'intérieur d'un tuyau de verre, et l'ayant bouché tout-à-fait d'un côté, je le plongeai perpendiculairement de l'autre, dans du mercure. Je fus bientôt assuré que ma conjecture était bien fondée ; car, en peu de jours, le mercure monta si avant dans ce tuyau, que l'air intérieur parut avoir été diminué d'environ un sixième...

« Le fer qu'on a laissé rouiller dans l'air nitreux diminue l'air commun très promptement : j'aurai occasion d'en parler plus bas, en rapportant la suite de mes expériences sur l'air nitreux.

« J'ai trouvé enfin que l'étincelle électrique produit le même effet, quoique je ne m'attendisse pas à cet évènement, lorsque j'en fis l'expérience.

« Mais cette expérience, et celles que j'ai faites pour la suivre, ont pleinement confirmé une autre de mes conjectures, qui concerne la manière dont l'air est diminué par sa surcharge de phlogistique ; savoir, que le phlogistique a une plus proche affinité avec quelques-unes des parties constituantes de l'air, que l'air fixe qui entre dans sa composition ; en conséquence de quoi, l'air fixe est précipité.

« C'est ce que j'imaginai d'abord, en m'apercevant que l'eau de chaux, au-dessus de laquelle je faisais brûler des chandelles devenait trouble. Ce qui arrivait aussi à l'eau de chaux enfermée dans l'air, dans lequel une substance animale se putréfiait ou dans lequel on laissait mourir un animal, et dans l'air dans lequel je brûlais du charbon. Mais dans tous ces cas, il était possible que l'air fixe provînt de la chandelle, de la substance en putréfaction, des poumons de l'animal, ou du charbon. Je n'avais pas observé alors qu'il se fît une précipitation de chaux, lorsque je mêlai l'air nitreux avec l'air commun, ce que j'ai observé depuis.

« J'ai observé que s'il n'y avait point de précipitation de chaux dans la combustion du soufre, cela pouvait provenir de ce que l'air fixe et la chaux, s'unissant avec l'acide vitriolique, formaient un sel soluble dans l'eau. J'ai découvert effectivement ce sel par l'évaporation de l'eau.

« J'ai observé aussi que l'air diminué étant plus léger que l'air commun, cette circonstance favorise ma conjecture de la précipitation de l'air fixe, ou de la partie la plus pesante de l'air commun.

« Ce fut d'après cette idée, et d'autres analogues à celle-là, que je me donnai tant de peine pour mêler l'air fixe avec l'air diminué par la respiration ou par la putréfaction, dans la vue de le rendre de nouveau propre à la respiration : et je crus avoir réussi en général à un degré considérable.

« J'ajouterai aussi, ce que je n'avais pas dit auparavant, que je tâchai une fois, mais sans résultat, de conserver des souris en vie dans le même air, sans le renouveler, en leur fournissant de l'air fixe, lorsque l'air dans lequel elles étaient renfermées commença d'être vicié par leur respiration. Ce fut aussi sans succès que je renfermai, pendant quelques mois, une quantité de chaux vive, dans une quantité donnée d'air commun, dont je croyais qu'elle pourrait extraire l'air fixe......

« Il est maintenant évident que l'air commun diminué par l'un des procédés dont j'ai fait mention, étant la même chose, ainsi que je l'observé, que l'air diminué par tout autre (puisqu'il n'est plus susceptible de diminuer ultérieurement de la part d'aucun autre de ces procédés), il est évident, dis-je, que la perte qu'il essuie dans tous les cas, est en partie celle de l'air fixe qui entrait dans sa constitution. L'air fixe ainsi précipité de l'air commun par le moyen du phlogistique s'unit avec la chaux, s'il y en a de prête à le recevoir, à moins qu'il ne se trouve à portée quelqu'autre substance avec laquelle il ait une grande affinité, comme les chaux métalliques. »

Avant d'aller plus loin, résumons les opinions de Lavoisier, de Schéele et de Priestley sur la composition de l'air atmosphérique.

Suivant Schéele, l'air ordinaire est composé d'*air vicié* et d'*air pur*; lorsque l'*air pur* se combine au phlogistique, il disparaît en traversant les pores des vaisseaux, et il ne reste plus dans ceux-ci que l'*air vicié*. Pour Priestley, l'air est formé d'*air fixe* (acide carbonique), et d'*air déphlogistiqué* (oxygène) : si on fournit du phlogistique à l'air, celui-ci se combine à l'*air déphlogistiqué* pour former de l'*air phlogistiqué*, tandis que l'*air fixe* (acide carbonique) se précipite.

Lavoisier considère l'air comme formé de deux gaz : l'un, éminemment propre à la respiration et à la combustion ; l'autre incapable d'entretenir la respiration ni la combustion. C'est le premier de ces gaz qui se combine avec les métaux pour former les chaux métalliques, avec le charbon pour former l'acide carbonique, avec le phosphore pour former l'acide phosphorique, etc. Il établit la composition de l'air par l'expérience remarquable que nous avons rapportée au commencent de ce chapitre. Et non seulement il fait l'analyse de l'air, mais il en opère la synthèse; il mélange les deux gaz qu'il a séparés par l'analyse, et constate que le produit jouit de toutes les propriétés de l'air ordinaire. Ces preuves n'eurent pas le don de convaincre Macquer, qui écrivit encore dans la seconde édition de son *Dictionnaire de Chimie* : « On regarde l'air comme un corps simple élémentaire, et principe primitif, parce qu'on ne peut lui causer d'altération ni le décomposer par les moyens connus de la chimie. »

Quel est donc parmi ces trois chimistes celui qui se faisait l'idée la plus exacte de la véritable composition de l'air? Pour tout esprit impartial, la réponse n'est pas douteuse.

Mais, en outre, l'opinion que ces trois illustres chimistes s'était formée sur la composition de l'air atmosphérique, et la marche qu'ils avaient suivie pour arriver à déterminer celle-ci, montrent bien l'immense distance qui sépare Lavoisier de ses éminents concurrents. Dumas a tracé d'une main magistrale, dans ses *Leçons de philosophie chimique*, un parallèle remarquable entre Lavoisier, Priestley et Schéele :

« Divers de pays, d'âge et de position, comme ils diffèrent d'esprit et de génie, tous les trois travaillent à la même tâche, avec un égal courage, pendant le même temps, mais non avec la même fortune. L'un, homme du monde, riche, entouré de l'élite des savants et marchant à leur tête, s'élève au-dessus de toutes les gloires contemporaines, l'autre ecclésiastique, théologien fougueux, homme politique par position, sans fortune, mais soutenu par quelques amis des sciences, jette un éclat passager, mais un éclat si vif que nous en sommes encore éblouis. Le dernier, élève en pharmacie, pauvre et modeste, ignoré de tous et se connaissant à peine, inférieur au premier, mais bien supérieur au second, maîtrisant la nature de son côté à force de patience et de génie, lui arrache ses secrets et s'assure une éternelle renommée.

« Entre eux s'établit une lutte animée, et pourtant leurs efforts tendent au même but sans qu'ils s'en aperçoivent toujours, mais les idées qu'ils débattent sont si saisissantes qu'ils ne s'en écartent jamais. Et quand, au bout de quelques

années, leur tâche commune est accomplie, quand ils n'ont plus qu'à jouir de leur gloire, qu'à se reposer sur leurs nobles souvenirs, une destinée implacable vient s'appesantir sur eux, les brise comme trois instruments providentiels dont la mission est terminée ; et la nature qu'ils ont tant tourmentée semble éprouver quelque repos.........

« Schéele établit, il est vrai, la véritable composition de l'air qu'il présente comme formée de deux principes, dont l'un est aborbée par les sulfures alcalins et un certain nombre d'autres corps, tandis que le second qu'il nomme *air corrompu*, reste intact ; son analyse de l'air est même assez exacte. D'un autre côté, ayant obtenu l'oxygène en décomposant par le feu le nitre, l'acide nitrique, le peroxyde de manganèse, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de mercure, l'oxyde d'argent, il décrit très bien toutes les propriétés de ce gaz, qu'il désigne sous le nom d'*air du feu*. Jusque là tout est bien, il est encore dans le domaine des faits ; mais cherche-t-il à s'élever plus haut, il tombe dans des théories où l'on a peine à concevoir qu'un esprit si pénétrant ait pu se jeter. Pour lui, la chaleur et la lumière sont composées de phlogistique et d'air du feu ; il suppose pesant le phlogistique et l'air du feu, et, par une bizarrerie dont on ne saurait se rendre compte, il admet que, de leur combinaison, peut résulter un corps sans pesanteur ; il s'imagine que ce produit devient assez subtil pour traverser le verre et s'évanouir, d'abord sous forme de chaleur, puis à l'état de lumière. Enfin, pour expliquer la remarque qu'il avait faite, que l'azote, son *air corrompu*, était un peu plus léger que l'air, il le regarde comme un peu dilaté par la production énorme de chaleur qui s'est produite, pendant la combustion du corps qui s'est emparé de l'oxygène et dont il croit que cet air corrompu garde toujours quelque chose.

« Ainsi Schéele, avec des expériences dont le nombre, la variété, l'exactitude vous étonnent à chaque instant, arrive à des conclusions si erronées et si étranges, que Lavoisier les a dissipées d'un souffle...

« C'est Priestley qui, l'un des premiers, est venu fournir au monde quelques notions expérimentales sur l'air, la respiration, la combustion, la calcination, c'est-à-dire sur ces grandes opérations qui sans cesse altèrent, modifient, renouvellent l'aspect du globe, et sans lesquelles notre terre, avec sa surface éternellement aride et immuable, parcourerait l'espace comme un cadavre inutile.

« Mais, pour coordonner les faits qu'il observait, pour imaginer la théorie générale à laquelle il préparait de si riches matériaux, il fallait cette logique puissante qui lui a manquée, il fallait un vrai génie. Or, si Priestley pouvait, sans connaissances chimiques, découvrir des gaz, les étudier, mettre à nu leurs propriétés et faire une foule d'observations détachées, toujours utiles et souvent même éclatantes, Priestley ne pouvait pas exécuter si aisément la réforme que ses propres découvertes rendaient imminente. Privé de connaissances chimiques, la théorie devait être son écueil, et d'autant plus qu'il en sentait moins l'importance.

« Comme il fait ses expériences sans motif et sans plan arrêté, leurs résultats ne se groupent jamais dans son esprit ; aussi, à mesure qu'il trouve des cas

nouveaux, il s'égare davantage. Plus ses découvertes se multiplient, moins il s'en rend compte ; plus la lumière qui doit jallir de ses observations semble près de briller, et plus l'obscurité de ses idées se montre profonde.

« Rien de curieux comme la lecture de ses ouvrages. Toujours disposé à donner à quelque hasard le mérite de ses découvertes, Priestley affecte beaucoup d'humilité dans ses écrits, mais il y parle constamment de lui.

« Il fait bon marché de ses opinions ; mais il n'en abandonne aucune, et il attaque avec aigreur les opinions d'autrui. Pour lui les faits sont tout ; il leur porte le plus grand respect et ne refuse jamais de s'y soumettre..., pourvu toutefois qu'il soit question des faits qu'il a observés. Quant aux faits d'autrui, ils lui semblent tous douteux ou même falsifiés ; lui seul est homme exact, véridique et bon raisonneur........

« S'agit-il de la découverte de l'oxygène, de cette découverte qui devait renouveler la face des sciences naturelles, il trouve que l'oxyde rouge de mercure lui fournit un gaz. Il confond ce gaz avec le protoxyde d'azote. Quelque temps après, il l'essaye avec le bioxyde d'azote, comme s'il s'agissait d'analyser l'air, et il est tout surpris de voir rougir le mélange ; alors il le confond avec l'air. Mais par hasard il plonge une bougie dans le résidu, et, à sa grande surprise, elle y brûle. Pourquoi cette épreuve ? Il l'ignore.

« Si, dit-il, je n'avais eu devant moi une chandelle allumée, je n'aurais pas fait cette preuve, et toute la suite de mes expériences sur cette espèce d'air serait restée dans le néant. » Marchant ainsi de surprise en surprise, d'un hasard à l'autre, il en arrive à établir que ce gaz est un produit nouveau, homogène, la partie respirable et comburante de l'air, magnifique conclusion sans doute, mais qui, loin de prouver que le génie n'est qu'un mot, ou qu'on peut s'en passer, prouve seulement combien est grande la puissance de l'expérimentation ; car c'est bien à elle qu'appartient toute la gloire de cette découverte....

« Après avoir montré le culte que Priestley rend au hasard, pour compléter l'exposition de sa philosophie, il suffit de se rappeler une de ses opinions favorites. « Plus un homme a d'esprit, plus il est fortement attaché à ses erreurs, son esprit ne servant qu'à le tromper, en lui donnant des moyens d'éluder la force de la vérité. » A ce compte, certes jamais homme n'eut autant d'esprit que Priestley, car jamais homme ne fut plus que lui attaché à ses erreurs.

« En effet, après tant de brillantes découvertes, après l'observation d'une multitude de faits en opposition avec le phlogistique, il a mis un tel entêtement à soutenir cette théorie, qu'il est mort dans l'impénitence finale. Il est mort phlogisticien et seul de son avis au monde, lui dont les opinions, quelques années avant, faisaient loi en Europe. Quel contraste !

« En 1776, ses découvertes étaient l'objet de l'admitration de tous les savants et tenaient le monde en suspens... En 1796, cet homme dont l'autorité avait été si grande dans la science, et que le vulgaire avait cru destiné à changer nos destinées, cet homme a disparu de la scène, et son souvenir même s'est évanoui.......

« C'est en 1772, le 1er novembre, date que lui-même a pris soin de nous con-

server, avant la découverte de l'oxygène, que Lavoisier consigna, dans une note déposée à l'Académie des sciences, les faits qui lui ont évidemment servi de point de départ pour la formation de l'admirable théorie qui a rendu son nom si justement illustre entre les plus illustres.

« Dans cette note, il dit : « Depuis quelques jours j'ai découvert que le soufre en brûlant donne naissance à un acide en augmentant de poids ; il en est de même du phosphore. Cette augmentation de poids vient de la fixation d'une prodigieuse quantité d'air. Si les métaux calcinés augmentent également de poids, c'est qu'il y a également fixation d'air, et par une vérification certaine je puis démontrer qu'il en est ainsi. En effet, si je prends une chaux métallique, si je la calcine avec du charbon en vaisseaux clos, au moment où elle se réduit, au moment où la litharge se change en plomb métallique, par exemple, on y voit reparaître l'air qui s'était fixé lors de la calcination, et l'on peut recueillir un produit gazeux dont le volume est au moins mille fois plus grand que celui de la litharge employée. »

« Ainsi, dès 1772, à une époque où ses recherches avaient à peine été dirigées vers l'étude de la chimie, il établit nettement que les corps en brûlant augmentent de poids, par suite d'une combinaison, d'une fixation d'air, et qu'on peut ensuite faire reparaître celui-ci sous sa forme première. « Cette découverte, dit Lavoisier, me paraît une des plus intéressantes qu'on ait faites depuis Stahl, » jugement que la suite de ses travaux n'a fait que confirmer et auquel la postérité donne une ratification éclatante.

« Permettez-moi d'insister, permettez-moi de vous faire remarquer encore que, dès 1772, Lavoisier possédait l'idée fondamentale sur laquelle tous ses travaux se sont appuyés, et qu'il y a été conduit par cet emploi de la balance que lui seul connaissait alors ; car, avant Lavoisier, les chimistes ignoraient l'art de peser. Dès cette époque, il sait donc que la combustion est due à une fixation d'air, que le corps en brûlant augmente de poids; et sous ce rapport Lavoisier est tellement avancé, que les idées qu'il émettait ne pouvaient même pas être comprises.

« Si j'insiste particulièrement sur cette remarque, c'est qu'elle jette le plus grand jour sur toutes les questions de priorité que le hasard a si souvent suscitées à cette époque entre Schéele, Priestley et Lavoisier. Elle permet d'affirmer, sans crainte, que Lavoisier, avant que Schéele ou Priestley eussent rien produit dans cette direction, avait déjà arrêté positivement le fond de ses idées : les découvertes postérieures faites par d'autres ou par lui-même n'en ont modifié que la forme. On lui a prêté des faits ; mais son point de vue primitif, demeuré pur, ne s'est altéré d'aucun emprunt.

« Voulez-vous apprécier, du reste, toute la distance qui sépare Lavoisier de ses contemporains, lisez cette lettre de Macquer écrite, non en 1772, mais en 1778 ; non au moment où ses idées en germe pouvaient être confondues avec tant d'autres théories hasardées qu'un jour voit naître et mourir, mais six ans plus tard, et quand les idées de Lavoisier avaient déjà pour nous un sens complet et basé sur d'irréprochables expériences.

« M. Lavoisier, écrit Macquer, m'effrayait depuis longtemps d'une grande dé-

« couverte qu'il réservait *in petto*, et qui n'allait à rien moins qu'à renverser toute « la théorie du phlogistique. Où en aurions-nous été avec notre vieille chimie s'il « avait fallu rebâtir un édifice tout différent? Pour moi, je vous avoue que j'aurais « abandonné la partie. Heureusement M. Lavoisier vient de mettre sa découverte « au grand jour, dans un mémoire lu à la dernière Assemblée publique de l'Aca- « démie, et je vous assure que depuis ce temps, j'ai un grand poids de moins sur « l'estomac ».

« Pauvre Macquer ! L'oxygène était connu, l'air analysé, le rôle de l'oxygène assigné dans l'oxydation et l'acidification, dans la respiration et la combustion: dix mémoires pleins de faits avaient éclairé toutes ces questions de la lumière la plus vive, et Macquer, et les autres chimistes de l'époque comme Macquer, n'y comprennent pas davantage; tandis que Lavoisier, six années auparavant, alors que sa pensée commençait à peine à poindre, en mesure déjà la portée dans sa noble intelligence. « C'est la découverte la plus intéressante qu'on ait faite depuis Stahl ! » dit-il; et ce cri de sa conscience nous prouve assez que le jeune Lavoisier avait dès lors le sentiment profond et juste de la révolution qu'il était appelé à accomplir dans les sciences, pendant les années trop courtes de son âge mûr ».

Lorsque la composition de l'air atmosphérique fut connue des chimistes et des physiciens, ils s'accordèrent généralement à la considérer comme susceptible de variation dans sa proportion d'oxygène, en différents temps et en différents lieux. Nous avons déjà vu Schéele faire des expériences pendant toute l'année 1778 pour s'assurer si la quantité d'oxygène contenue dans l'air variait d'un jour à l'autre. On s'imaginait, en outre, que de cette variation dans la proportion d'oxygène dépendaient la pureté ou les qualités nuisibles de l'air. On se préoccupa donc sérieusement de créer une méthode facile pour déterminer la quantité d'oxygène contenue dans un volume connu d'air. Plusieurs procédés, tous fondés sur la propriété que possèdent certains corps, d'absorber l'oxygène, sans exercer d'action sur l'azote, ne tardèrent pas à être proposés. Ces corps étaient introduits dans une éprouvette graduée contenant de l'air et reposant sur la cuve à l'eau; de la diminution de volume éprouvée par l'air renfermé dans l'éprouvette, on déduisait la proportion d'oxygène. Les appareils employés à cet usage reçurent le nom d'*eudiomètres*, parce qu'on les considérait comme susceptibles de mesurer la pureté de l'air.

Priestley découvrit qu'en mêlant du bioxyde d'azote avec de l'air et en tenant ce mélange sur l'eau, il en résultait une diminution de volume rapide, en raison de la combinaison de ce gaz avec l'oxygène de l'air, et de l'absorption par l'eau de l'acide hypoazotique qui prend naissance. Lorsqu'on mêle du bioxyde d'azote avec de l'azote, le mélange n'éprouve aucune diminution de volume; mais si l'on mêle le bioxyde d'azote, dans les proportions convenables, avec l'oxygène, l'absorption est complète. Par conséquent, dans tous les cas de mélange du bioxyde d'azote avec l'air, la diminution de volume sera proportionnelle à la quantité d'oxygène; on pourra donc déduire de cette diminution la proportion d'oxygène contenue dans l'air analysé, en admettant que les principes constitutifs de l'air atmosphérique soient susceptibles de variations quantitatives. C'est

en se basant sur ces faits que Priestley construisit le premier eudiomètre. Sa méthode consistait à mêler ensemble dans une cloche des volumes égaux d'air et de bioxyde d'azote, puis à introduire ensuite le mélange dans une éprouvette graduée ayant environ un mètre de longueur et reposant sur l'eau. Il mesurait la diminution du volume éprouvé par l'air, et l'exprimait par le nombre des centaines de parties restantes. Ainsi supposons que le volume du mélange à parties égales d'air et de bioxyde d'azote ait été, dans une de ses expériences de 200 parties, et la diminution de volume de 96 parties; Priestley aurait, dans ce cas, indiqué la pureté de l'air par le nombre 104 (= 200 — 96).

Falconer de Bath, Fontana, Ingenhousz perfectionnèrent successivement l'eudiomètre de Priestley. Cavendish fit ensuite des expériences d'une exactitude remarquable pour déterminer quantitativement les proportions d'oxygène et d'azote contenues dans l'air. Il introduisait 125 volumes de bioxyde d'azote dans un vaisseau de verre, et y faisait passer ensuite très lentement 100 volumes de l'air à examiner, en agitant continuellement l'éprouvette contenant le bioxyde d'azote. La diminution de volume, lorsqu'il opérait ainsi, était presque toujours constante. La plus considérable s'élevait à 110, la moindre à 106,8, et la moyenne à 108,2. Il constata que la variation dans cette diminution de volume dépendait, non de l'air essayé, mais de l'état de l'eau dans laquelle se faisait l'expérience. Si, au contraire, en employant 100 volumes de bioxyde d'azote et 100 volumes d'air, il faisait passer le bioxyde d'azote dans l'air atmosphérique, la diminution n'était plus alors que de 90 mesures.

Cavendish conclut de ses expériences que les quantités d'azote et d'oxygène contenues dans l'air étaient constantes. Pour déterminer la quantité exacte d'oxygène qui y existe, il fit des mélanges d'oxygène et d'azote dans des proportions diverses, et s'assura que celui de 10 mesures d'oxygène, le plus pur qu'il lui fut possible de se procurer, avec 38 mesures d'azote, éprouvait exactement par le bioxyde d'azote la même diminution de volume que l'air atmosphérique. Il en déduisit que cet air est composé en volume de 10 parties d'oxygène et de 38 parties d'azote, et que, par conséquent, la composition centésimale de l'air est la suivante :

Azote..............	79.16
Oxygène...........	20.84
	100.00

Davy, pour faire disparaître les anomalies qui se présentent souvent dans l'emploi de cette méthode, lorsqu'on n'opère pas avec tous les soins possibles, proposa de se servir du bioxyde d'azote dans un état différent. Après avoir fait absorber ce gaz jusqu'à saturation, soit par du sulfate, soit par du chlorure de fer, il employait le liquide brun ainsi obtenu pour enlever l'oxygène à l'air. Il analysa par ce procédé de l'air puisé à Bristol et sur les côtes de Guinée, et trouva qu'il contenait environ 21 p. 100 d'oxygène.

Volta proposa une autre méthode pour l'analyse de l'air, consistant à séparer l'oxygène de l'air au moyen de l'hydrogène. Il introduisait dans une éprou-

vette en verre graduée des mélanges en proportion déterminées d'hydrogène et d'air, et faisait ensuite passer une étincelle électrique à travers les gaz. Il jugeait de la pureté de l'air par le volume du résidu. Ce moyen eudiométrique fut ensuite employé par Gay-Lussac et Humbold. Ils mélangeaient 100 volumes d'air et de 100 volumes d'hydrogène dans l'eudiomètre de Volta, puis faisaient passer l'étincelle électrique ; ils constatèrent ainsi que le résidu était presque constamment de 137 volumes. 63 volumes d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions voulues pour constituer de l'eau, avaient donc disparu ; en divisant 63 par 3, ils obtinrent le volume d'oxygène, soit 21.

Schéele, Achard, Reboul, Séguin et Lavoisier, Berthollet absorbaient l'oxygène de l'air au moyen du phosphore. A la combustion vive du phosphore, à laquelle on avait généralement recours, Berthollet substitua la combustion lente. Dans une éprouvette graduée contenant l'air à analyser, et reposant sur l'eau, il introduisait un cylindre de phosphore fixé sur une tige de verre et assez long pour traverser à peu près tout l'air contenu dans l'éprouvette, puis abandonnait l'expérience à elle-même jusqu'à ce que le phosphore cessât d'être lumineux dans l'obscurité. Le résidu ne consiste plus alors qu'en azote, tenant en dissolution, suivant Berthollet, une portion du phosphore qui augmente son volume de 0,025. Par conséquent le volume du résidu, diminué de ses 0,025, indique le volume de l'azote contenu dans l'air. En retranchant ce volume du volume primitif de l'air employé, on a la proportion d'oxygène renfermé dans cet air. Berthollet trouva ainsi que l'air est composé environ de 21 volumes d'oxygène et de 19 volumes d'azote.

Gay-Lussac puisa, dans son ascension aréostatique, de l'air à 6400 mètres au-dessus de Paris, et s'assura qu'il avait exactement la même composition que l'air pris à la surface de la terre.

Toutes les méthodes que nous venons d'inquer pour l'analyse de l'air ne sont pas d'une exactitude rigoureuse. On ne peut, en effet, opérer que sur des quantités très faibles d'air, de sorte que la moindre erreur commise dans la lecture des volumes a une influence très sensible sur l'exactitude des résultats. Il faut encore ajouter à cette cause d'erreur, celles provenant des mesures de la pression atmosphérique et de la température des gaz, qui ne peuvent être prises avec une exactitude parfaite.

Dumas et Boussingault, en 1841, ont substitué à ces procédés une méthode de laquelle est exclue toute appréciation de volume, et qui permet de doser directement par la balance, l'oxygène et l'azote contenus dans l'air. Elle consiste à faire passer un courant d'air, dépouillé de sa vapeur d'eau et de son acide carbonique, sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge ; l'oxygène est absorbé par le métal, tandis que l'azote se rend dans un ballon en verre, dans lequel on a fait préalablement le vide et dont on connaît le poids.

L'appareil employé par ces savants se compose d'un ballon en verre A de 15 à 20 litres de capacité (fig. 39), communiquant à l'aide d'une armature munie d'un robinet R' avec un tube en verre vert BB', rempli de tournure de cuivre et portant à ses extrémités deux robinets r et r'. Ce tube est disposé sur une grille

à analyse, afin de pouvoir être chauffé au moyen de charbons ; il communique avec une série de tubes destinés à purifier l'air.

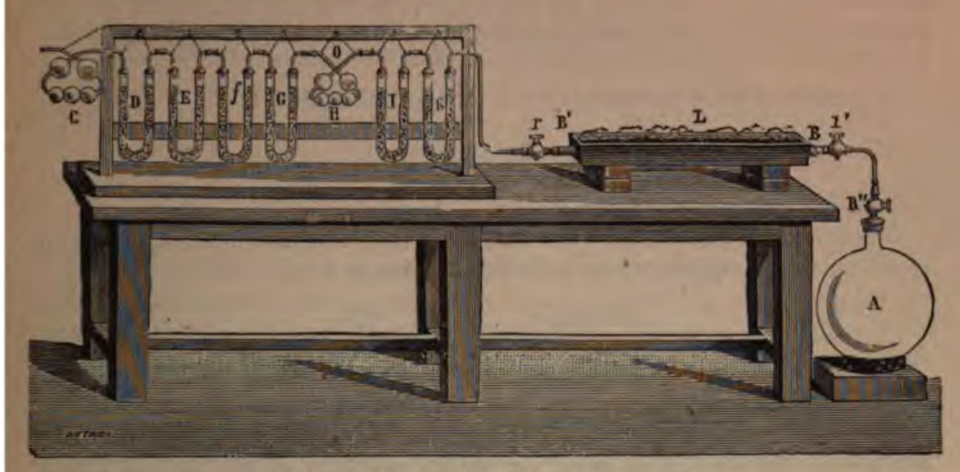


Fig. 39. — Appareil de Dumas et Boussingault.

On commence par faire le vide dans le ballon A, puis on en détermine exactement le poids. On fait également le vide dans le tube BB' rempli de cuivre, et on le pèse. On monte l'appareil ainsi que le montre la figure, on chauffe le tube BB' au rouge et on ouvre ensuite avec précaution les robinets r, r', R'' ; l'air extérieur est aspiré par le ballon A, passe dans l'appareil à boules de Liebig C contenant une dissolution concentrée de potasse, dans les tubes D et D renfermant de la pierre ponce imbibée d'une dissolution de potasse, et dans les tubes suivants F et G remplis de potasse en morceaux. Cette première série de tubes est destinée à absorber l'acide carbonique de l'air.

L'air traverse ensuite un second tube de Liebig H contenant de l'acide sulfurique récemment bouilli, puis les tubes I et K pleins de pierre-ponce imbibée d'acide sulfurique. Cette seconde série de tubes absorbe l'humidité de l'air. L'air, dépouillé de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau, arrive alors sur le cuivre chauffé au rouge ; celui-ci s'empare de l'oxygène, tandis que l'azote se rend dans le ballon A. Il ne faut aspirer l'air que très lentement ; aussi les robinets r, r' et R'' ne doivent-ils être ouverts que très peu, de façon à ce que la rentrée de l'air dure plusieurs heures.

Lorsque l'opération est terminée, on referme les robinets, on démonte l'appareil, puis on pèse le ballon A et le tube BB'. L'augmentation de poids du ballon A représente le poids de l'azote qu'il contient ; l'augmentation de poids du tube BB' indique le poids de l'oxygène fixé sur le cuivre, plus le poids d'une certaine quantité d'azote renfermé dans ce tube. On fait le vide dans le tube BB' et on pèse de nouveau ; la différence de poids indique la quantité d'azote qu'il renfermait. Ce poids doit être ajouté à celui de l'azote contenu dans le ballon A.

Soient P le poids du ballon vide, et P' son poids plein d'azote ; P' — P représente le poids de l'azote qu'il renferme après l'expérience. Soient p le poids du

tube BB' contenant la tournure de cuivre et vide d'air, p', son poids après l'expérience, c'est-à-dire lorsqu'il renferme l'oxygène absorbé par le cuivre et une certaine quantité d'azote, et p'' son poids lorsqu'on en a extrait l'azote : $p' - p''$ donne la quantité d'azote qu'il contenait, et $p''-p$ le poids de l'oxygène fixé par le cuivre.

La quantité d'azote contenu dans l'air analysé est égale à :

$$(P' - P) + (p' - p'')$$

Celle de l'oxygène est égale à $p'' - p$.

Dumas et Boussingault ont trouvé ainsi que l'air, dépouillé de sa vapeur d'eau et de son acide carbonique; est composé en poids de :

Oxygène.	23
Azote	77
	100

L'exactitude de ces quantités en poids se trouve confirmée par ce fait que, après leur réduction en volumes, on obtient précisément 100, ce qui n'était arrivé avec aucun des poids relatifs d'oxygène et d'azote obtenus par les autres méthodes.

En effet, appelant x le volume d'oxygène, et y le volume d'azote contenu dans 100 litres d'air, et sachant que la densité de l'oxygène est égale à 1,1056, et celle de l'azote à 0,9714, on a les équations suivantes :

$$x + y = 100$$
$$\frac{x \times 1{,}1056}{y \times 0{,}9714} = \frac{23}{77}$$

Résolvant ces équations, on trouve pour la composition de l'air un volume :

$$x = 20{,}8 \text{ oxygène}$$
$$y = 79{,}2 \text{ azote}$$
$$100.0$$

Ainsi l'air est constitué essentiellement d'azote et d'oxygène. Mais ces deux gaz sont-ils simplement mélangés ou bien sont-ils combinés? En outre, la composition de l'air est-elle partout la même? Ne varie-t-elle pas avec la hauteur, la latitude, etc.?

Pour Proust, Dobereiner, Falkner, Thomson, la constance des éléments de l'air était un fait si bien acquis, qu'ils regardaient l'air comme un véritable composé chimique formé de 20 volumes d'oxygène pour 80 volumes d'azote. Pour Dalton, l'air était un mélange variable d'oxygène et d'azote, plus riche en oxygène dans les régions que nous habitons, et dans lequel l'azote devenait prédominant à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère. A cet égard les opinions de Dalton étaient vives et profondes : elles avaient, dit Dumas, tout le caractère des convictions mathématiques.

C'est, en effet, moins sur l'expérience que sur le calcul, que cette opinion se fondait; ce calcul, présenté sous une forme un peu différente par Babinet, l'a conduit à des résultats analogues.

D'après ces calculs, l'air étant formé à Paris, de 20 d'oxygène pour 79 d'azote en volume, on aurait les compositions suivantes à diverses hauteurs :

	Oxygène p. 100 d'air.
0......	21
200 mètres...	20,46
6000 —	19,42
10000 —	18,42.

De nombreuses analyses exécutées sur de l'air puisé en différents lieux de la terre, sur les sommets des montagnes ou dans les ascensions à des altitudes encore plus élevées, et au niveau du sol, permettent d'affirmer que la composition de l'air en oxygène et en azote peut être considérée comme à peu près constante.

Gay-Lussac, dans sa célèbre ascension aérostatique, recueillit de l'air à 7000 mètres de hauteur, et l'analyse ne lui donna aucune différence entre la composition de l'atmosphère dans ces hautes régions et celle de l'air qu'on avait puisé au même instant à Paris au niveau du sol.

Boussingault, dans ses voyages aux Cordillières des Andes, fit de nombreuses analyses de l'air pris à des altitudes très différentes, et arriva aux mêmes conclusions.

En 1841, MM. Bravais et Martins s'établirent sur le Faulhorn, montagne de l'Oberland bernois, où ils devaient passer 18 jours. Ils transportèrent au sommet de la montagne, à 2.680 mètres d'altitude, 12 ballons de verre d'environ 15 à 20 litres de capacité chacun, dans lesquels on avait fait le vide. Là, à des jours et à des heures convenus à l'avance, ils les remplirent d'air pendant que l'on effectuait à Paris des analyses comparatives. En même temps, M. Brunner exécutait à Berne, les mêmes jours et aux mêmes heures, des expériences analogues. Ces trois séries de recherches donnèrent des résultats identiques ; par conséquent, la composition de l'air est la même au Faulhorn, à Paris et à Berne.

De nouvelles recherches de M. Marignac à Genève, de M. Stas à Bruxelles, de Lévy à Copenhague, confirmèrent cette constance de la composition de l'air atmosphérique, quels que soient les lieux et l'altitude.

Cependant une différence sensible a été constatée entre la composition de l'air recueilli au-dessus du sol et celle de l'air en contact avec l'eau de la mer. C'est un physicien danois, Lévy, qui a fait cette observation.

Dans une traversée entre le Hâvre et Copenhague, il recueillit une certaine quantité d'air aussi près que possible de la surface de la mer, et compara la composition de cet air avec celle de l'air pris à Copenhague et sur la côte à 12 mètres au-dessus du niveau et par le vent de mer ; il trouva les propositions suivantes d'oxygène :

Oxygène de l'air à Copenhague.	229,98 p. 1000 (en poids).	
— à côté de Krombog.	230,16	—
— en mer.	224,73	—

Cette différence dans les proportions de l'oxygène contenu dans l'air puisé sur terre et au-dessus de la mer, provient de ce que l'oxygène est plus soluble que l'azote. Ce fait, joint aux petites différences constatées dans la composition de l'air en divers lieux, prouve que l'air est un mélange et non une combinaison.

M. Regnault a indiqué un procédé commode pour recueillir et conserver l'air atmosphérique. Le récipient employé par le savant physicien consiste en un tube de verre effilé en pointe à ses deux extrémités (fig. 40): afin d'éviter la rupture de ces pointes, pendant le transport, on les recouvre de deux petites cloches mastiquées par dessus, et chaque tube est enfermé dans un étui en carton.

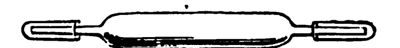


Fig. 40. — Appareil de Regnault.

Pour faire une prise d'air en un lieu quelconque, il suffit de ramollir le mastic et de détacher les deux petites cloches, puis de mettre une des parties effilées du tube en communication, à l'aide d'un tube en caoutchouc, avec un soufflet ordinaire. En faisant fonctionner celui-ci, on chasse l'air primitivement enfermé dans le tube de verre et on le remplace par l'air de la localité où on opère. On ferme ensuite hermétiquement le tube en étirant ses deux pointes préalablement chauffées au-dessus d'une lampe à alcool, puis on remastique les deux cloches pour protéger les pointes fermées.

V. Regault envoya un grand nombre de ces tubes dans différents lieux de la terre, et en confia d'autres à des officiers de marine; il put ainsi recueillir et opérer dans son laboratoire du collège de France sur de l'air puisé dans les deux hémisphères, d'une façon identique, et à des époques et à des heures déterminées. Les prises d'air étaient faites. en effet, dans chaque localité les 1ers et les 15 de chaque mois, à midi, temps moyen du lieu.

« C'est en 1847 que s'organisait ce vaste travail, dit Moitessier, malheureusement les évènements politiques de 1848 vinrent en compromettre l'exécution. La plupart des tubes qui avaient été envoyés à leur destination furent perdus, et il était difficile de songer. à cette époque, à rétablir immédiatement une base d'opération aussi large. Malgré ces fâcheux contre-temps, M. Regnault est parvenu à recueillir un nombre considérable d'échantillons, et plusieurs centaines d'analyses lui ont permis de formuler des conclusions que l'on doit regarder comme une expression fidèle de la vérité. » La quantité d'oxygène en volume, constatée par Regnault, dans tous ces échantillons, ne varia, en général, que de 209 à 210. Cependant, dans certaines prises d'air faites dans les pays chauds, la proportion d'oxygène descendit à 203.

Corps dont on a reconnu la présence dans l'air. — L'air est bien un mélange à proportion constante d'oxygène et d'azote, mais d'autres substances gazeuses s'y trouvent toujours associées ; les plus importantes d'entre elles sont la vapeur d'eau et l'acide carbonique. Lavoisier avait déjà prévu qu'un grand nombre de substances devaient se trouver mêlées à l'oxygène et à l'azote. « On conçoit,

dit-il, que l'atmosphère doit être le résultat et le mélange : 1° de toutes les substances susceptibles de se vaporiser ou plutôt de rester dans l'état aériforme, au degré de température dans lequel nous vivons, et à une pression égale au poids d'une colonne de mercure de 27 pouces de hauteur ; 2° de toutes les substances fluides ou concrètes susceptibles de se dissoudre dans ces assemblages de différents gaz ». L'expérience a parfaitement justifié ces prévisions : les progrès de l'analyse ont permis de découvrir dans l'air un assez grand nombre de substances. Ainsi on a trouvé dans l'air, outre la vapeur d'eau et l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'acide nitrique, de l'acide nitreux, de l'ozone, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, de l'iode, un carbure, et un grand nombre de corpuscules de nature diverse.

Vapeur d'eau. — Depuis fort longtemps, on sait que l'atmosphère contient une certaine quantité d'eau. Relativement à l'état de l'eau dans l'air, on a admis, jusqu'au commencement de ce siècle, deux opinions ; les uns croyaient que cette eau se trouvait dissoute dans l'air, de la même manière qu'un sel est tenu en dissolution dans l'eau ; les autres pensaient, et c'est cette opinion qui a prévalu, que cette eau s'y trouve à l'état de vapeur.

C'est Hooke, qui émit la première opinion dans sa *Micrographia* ; elle fut soutenue ensuite par Halley et par Leroy de Montpellier, en 1751, puis, vers la même époque, par Hamilton. La seconde théorie, qui consiste à regarder l'eau comme existant dans l'air à l'état de vapeur, a surtout été défendue par Deluc et par Dalton.

L'origine de la vapeur d'eau atmosphérique s'explique facilement par l'évaporation spontanée qui a lieu constamment à la surface des mers, des lacs, des fleuves, etc. ; le sol même, imprégné d'humidité par les pluies, y contribue aussi pour une bonne part. Cette évaporation est activée par l'agitation de l'air ; en effet, si l'atmosphère est parfaitement tranquille, la partie qui se trouve au-dessus des eaux, bientôt saturée d'humidité, ne pourra plus en prendre de nouvelle ; mais, si, au contraire, la couche déjà saturée est chassée par le vent et remplacée par une nouvelle couche d'air sec, celle-ci se saturera à son tour, sera emportée par le vent et remplacée par une nouvelle couche d'air sec, et ainsi de suite. Les vents, après avoir facilité l'évaporation, transportent la vapeur d'eau dans les diverses contrées de la Terre, et la mélangent à l'air sec, si bien que, même à des distances considérables des eaux, l'air n'est jamais dépourvu d'humidité.

Des phénomènes météorologiques importants, tels que les brouillards, les nuages, les pluies, la neige, la rosée, etc., sont la conséquence de la condensation de cette vapeur soit dans l'air même, soit à la surface du sol.

La proportion de vapeur d'eau contenue dans l'air n'est pas constante ; elle varie d'un point à un autre du globe, et, en outre, varie en chaque point suivant la température et les conditions météorologiques. Elle croît, en général, avec la température ; elle augmente donc quand on se rapproche de l'équateur. Elle est aussi plus grande sur la mer que sur les côtes, et sur les côtes que dans l'intérieur des continents, où se rencontrent souvent d'immenses espaces desséchés comme les déserts de l'Afrique et de l'Asie, les steppes de la Sibérie, les

plaines de l'Orénoque, l'intérieur de la Nouvelle-Hollande, d'où soufflent des vents très secs.

Acide carbonique.— Ce fut le Dr Black qui constata l'existence du gaz acide carbonique comme partie constituante de l'atmosphère, immédiatement après qu'il eut reconnu la nature de ce fluide particulier. Il constata la présence de l'acide carbonique dans l'atmosphère en exposant dans celle-ci un vase rempli d'eau de chaux ; il vit la surface du liquide se recouvrir d'une pellicule de carbonate de chaux, résultant de l'union de la chaux avec l'acide carbonique de l'air : en renfermant cette eau de chaux dans des flacons bien bouchés, il empêcha la formation de cette pellicule. Il en conclut donc, avec raison que l'air renferme de l'acide carbonique.

L'acide carbonique existe au sein de l'atmosphère dans tous les lieux du globe et à toutes les altitudes. Le dosage de l'acide carbonique de l'air a été l'objet de nombreuses expériences faites dans la première moitié de ce siècle par des savants illustres, français et étrangers, parmi lesquels il faut surtout citer de Saussure et Boussingault.

La question a été reprise dans ces derniers temps par MM. Schlœsing, Reiset, Albert Lévy, Muntz et Aubin.

Ce gaz provient de différentes sources. Tous les animaux dans l'acte de la respiration absorbent de l'oxygène, et exhalent de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique ; en outre, les volcans en dégagent continuellement des quantités énormes.

Boussingault a calculé que le Cotopaxi, un des volcans des Cordillières des Andes, rejette en un seul jour plus d'acide carbonique que n'en produirait une population dix fois supérieure à celle que possédait Paris en 1840 ; or on connaît aujourd'hui plus de 300 volcans en activité. Un grand nombre de fissures de sol dans les anciennes formations volcaniques, ainsi que beaucoup de sources minérales, laissent échapper constamment de l'acide carbonique.

A ces sources naturelles, il faut encore ajouter la combustion des substances employées à fournir la chaleur et la lumière, ainsi que la combustion lente des résidus organiques.

Il semblerait donc que la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air dût aller en augmentant sans cesse ; cependant, d'après les nombreuses analyses exécutées dans le but de doser ce gaz, elle ne varie que dans des limites assez faibles. D'après M. Reiset, qui s'est particulièrement occupé du dosage de l'acide carbonique atmosphérique, l'air en renferme une proportion sensiblement constante, qui est de 2,942 p. 10.000 en volume, les variations extrêmes ne dépassant jamais 3 p. 100.000.

La moyenne trouvée par M. Albert Lévy, pour sept années d'expériences quotidiennes à Montsouris, est de 2,97 p. 10.000 en volume ; le maximum a été de 3,6, et le minimum de 2,2.

Les missions scientifiques envoyées par la France en diverses stations du Nouveau-Monde ont permis de doser l'acide carbonique de l'air en des lieux fort éloignés les uns des autres. MM. Muntz et Aubin, qui avaient été chargés de

la direction de ces expériences, en font connaître les résultats en ces termes. « Les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air de ces stations éloignées ne diffèrent pas beaucoup de celles qu'on a trouvées dans notre climat ; les variations, sans être beaucoup plus grandes, sont influencées par l'état du ciel et de la vitesse du vent, qui exagèrent ou atténuent les influence locales.

« Les quantités trouvées descendent quelquefois sensiblement au-dessous de celles observées en France et en Allemagne ; mais les maxima ne s'élèvent pas au-dessus des nôtres. La moyenne générale est de 2,78. Elle est donc un peu inférieure à celle trouvée par M. Reiset dans le nord de la France (2,962), et à celle que nous avons trouvée nous-mêmes dans la plaine de Vincennes (2,84) et au sommet du Pic du midi (2,86). Il paraîtrait donc que la grande moyenne doive être un peu inférieure à celle qui serait établie d'après les observations faites en Europe. La moyenne des prises de nuit (2,82) est plus élevée que la moyenne générale, et, dans toutes les stations, elle est supérieure à celle des prises de jour. »

Cependant la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air est moindre dans le voisinage des mers que dans l'intérieur des continents, et après les fortes pluies que pendant les sécheresses, sans doute à cause de la solubilité de ce gaz dans l'eau.

L'uniformité relative de répartition de l'acide carbonique dans l'atmosphère, quoique les sources de sa production soient très inégalement réparties à la surface de la terre, provient de ce que les courants atmosphériques déterminent une diffusion assez rapide de ce gaz pour que la composition de l'air n'en soit pas sensiblement modifiée. « Il est très raisonnable de dire, écrit Gay-Lussac, que l'air est toujours en mouvement, soit dans le sens horizontal, soit dans le sens vertical, et que le même lieu est alternativement baigné, dans des espaces de temps peu considérable, par l'air des pôles et par celui des tropiques. Il faut que le vent soit bien faible pour qu'il ne parcoure que 6 lieues à l'heure, et néanmoins, dans cette supposition, il ne lui faudrait que 15 heures pour parcourir la distance qui sépare Paris de Genève, et pas huit jours pour venir du pôle ou de l'équateur en France. Un mouvement aussi rapide de l'air et les courants continuels ascendants et descendants suffisent pour produire une diffusion uniforme de l'acide carbonique dans l'atmosphère, quoique les sources de ce gaz soient très variables sur la surface de la Terre, et nous ne pensons pas qu'on l'ait jamais conçue autrement. »

Si malgré les nombreuses sources qui déversent dans l'atmosphère des quantités considérables d'acide carbonique, la proportion de ce gaz n'augmente pas, cela tient à diverses causes qui tendent à le décomposer ou à le minéraliser.

Les animaux exhalent bien, pendant leur respiration, de l'acide carbonique ; mais, d'un autre côté, les parties vertes des végétaux, sous l'influence de la lumière, décomposent ce gaz, fixent le carbone et rejettent l'oxygène ; il est vrai que, pendant la nuit, le phénomène inverse se produit, et que les plantes se comportent comme les animaux, qu'elles absorbent l'oxygène et qu'elles exha-

lent de l'acide carbonique. C'est Priestley qui a découvert le rôle capital que les plantes exercent sur l'acide carbonique.

« J'ai eu le bonheur, dit-il, de trouver par hasard une méthode de rétablir l'air altéré par la combustion des chandelles, et de découvrir au moins une des ressources que la nature emploie à ce grand dessein : c'est la *végétation*. Je conjecture que le rétablissement de l'air vicié s'opère au moyen de ce que les plantes absorbent le phlogistique dont l'air est surchargé par la combustion des corps inflammables. Que la conjecture soit fondée ou non, je crois que le fait est incontestable. Je vais rendre compte de mes expériences sur ce sujet, en commençant par les observations que je fis sur l'accroissement des plantes dans l'air renfermé, et qui me conduisirent à cette découverte.

« On serait porté à croire que, puisque l'air commun est nécessaire à la vie végétale aussi bien qu'à la vie animale, les plantes et les animaux devraient l'affecter de la même manière. Et j'avoue que je m'attendais au même effet, la première fois que je mis une tige de menthe dans une jarre de verre renversée dans un vaisseau plein d'eau. Mais après qu'elle y eut poussé pendant quelques mois, je trouvai que l'air n'éteignait pas la chandelle, et qu'il n'était point nuisible à une souris que j'y exposai.

« La plante n'avait souffert d'autre altération que celle qui était la conséquence nécessaire de son emprisonnement ; car des plantes renfermées dans plusieurs autres espèces d'air furent toutes affectées de la même manière : chaque succession de feuilles était d'une moindre grosseur que la précédente, jusqu'à ce qu'elles vinrent enfin à n'être pas plus grosses que des têtes d'épingles ; la racine dépérit, et la tige successivement avec elle : et cependant la plante continua de pousser en haut, recevant sa nourriture à travers une tige noire et gâtée. A la troisième ou quatrième pousse de feuilles, des filaments capillaires blanchâtres poussèrent de l'insertion de chaque feuille, et quelquefois du corps de la tige, s'allongeant autant que le vaisseau pouvait le permettre ; ce qui allait à environ deux pouces, dans mes expériences. Un jet de menthe vécut de cette manière pendant tout l'été, la plante ancienne dépérissant ; et de nouveaux rejetons poussant à sa place, mais en devenant toujours moindres.

« En répétant cette expérience, il faut avoir soin de retirer toutes les feuilles mortes d'autour de la plante, de peur qu'elles ne se putréfient et n'affectent l'air. J'ai trouvé qu'une feuille de chou fraîche, mise sous un vaisseau de verre rempli d'air commun, pendant l'espace d'une seule nuit, avait tellement affecté l'air, qu'une chandelle n'y put point brûler le lendemain matin ; et cependant la feuille n'avait encore aucune odeur de putréfaction.

« Voyant que les chandelles brûlaient très bien dans l'air dans lequel les plantes avaient poussé pendant longtemps, et ayant eu d'ailleurs quelque raison de croire qu'il y avait dans la végétation quelque chose qui rétablissait l'air vicié par la respiration, je pensai qu'il était possible que le même procédé rétablit aussi l'air altéré par la combustion des chandelles.

« D'après cette idée, le 17 août 1771, je mis un jet de menthe dans une quantité d'air, dans lequel une bougie avait cessé de brûler, et je trouvai que, le 27

du même mois, une autre bougie pouvait y brûler parfaitement bien. Je répétai cette même expérience, sans la moindre variation dans le résultat, jusqu'à huit ou dix fois, pendant le reste de l'été.

« A diverses fois, je divisai la quantité d'air, dans laquelle la chandelle avait brûlé, en deux portions ; et mettant la plante dans l'une, je laissai l'autre dans la même situation que la première, c'est-à-dire dans un vaisseau de verre renversé dans l'eau, mais sans aucune plante ; et je ne manquai jamais de trouver qu'une chandelle brûlait dans la première, et s'éteignait dans l'autre.

« J'ai observé que cinq ou six jours suffisent pour rétablir cet air lorsque la plante est dans toute sa vigueur : au lieu que je l'ai gardé seul, sans plante, dans des vaisseaux de verre plongés dans l'eau, pendant plusieurs mois, sans m'apercevoir qu'il s'y fût fait la moindre altération. J'ai essayé aussi une grande variété d'opérations sur cet air, comme de le condenser, le raréfier, l'exposer à la lumière et à la chaleur, etc., et d'y introduire les effluves de bien des substances différentes, mais sans aucun effet.

« Des expériences faites dans l'année 1772 me confirmèrent dans l'idée où j'étais, que la végétation rétablissait l'air dans lequel les chandelles avaient cessé de brûler. La première de ces expériences fut faite dans le mois de mai, et je les répétai fréquemment dans le même mois et dans les deux suivants, sans manquer une seule fois de réussir.

« J'employai, pour altérer l'air, la flamme de différentes substances ; quoique je fisse usage, pour l'ordinaire, de celle des bougies ou des chandelles. L'expérience réussit parfaitement le 24 juin, avec de l'air dans lequel j'avais fait brûler de l'esprit-de-vin ; et, le 27 du même mois, elle réussit également bien avec de l'air dans lequel des allumettes soufrées avaient cessé de brûler. J'avais désespéré, l'année précédente, d'obtenir ce résultat.

« Je m'assurai que ce rétablissement de l'air dépendait de l'*état* de végétation de la plante ; car quoique j'eusse tenu pendant fort longtemps un grand nombre de feuilles de menthe, en observant de les changer souvent, dans une petite quantité d'air dans lequel des chandelles avaient cessé de brûler, je ne m'aperçus d'aucune amélioration dans l'état de l'air.

« Cet effet remarquable n'est point dû à quelque chose de particulier à la menthe, qui était la plante dont je m'étais toujours servi jusqu'en juillet 1772 ; car le 16 du même mois, je trouvai une quantité de cet air parfaitement rétablie par des tiges de mélisse qui y avaient poussé depuis le 7.

« Ce rétablissement n'était point dû aux effluves aromatiques de ces deux plantes ; car, non-seulement l'huile essentielle de menthe ne produisit point d'effet semblable, mais encore cet air vicié fut aussi parfaitement rétabli au moyen de la plante appelée seneçon, qu'on range communément parmi les méchantes herbes, et qui n'a qu'une odeur désagréable. Tel fut le résultat d'une expérience faite le 16 juillet, sur de l'air brûlé, dans lequel cette plante avait végété depuis le 8 du même mois.

« Au reste, de toutes les plantes que j'ai essayées pour cet effet, celle que j'ai trouvée la plus efficace, est l'épinard, dont l'accroissement est rapide, mais qui, pour l'ordinaire, ne dure pas longtemps dans l'eau. Une jarre d'air brûlé fut

parfaitement rétablie en quatre jours par cette plante, et une autre en deux jours. Je fis cette dernière observation le 22 juillet.

« Il est à présumer que cet effet doit le plus souvent avoir eu lieu en beaucoup moins de temps que je ne l'ai dit; par la raison que je n'ai jamais voulu faire un essai de l'air, que je ne fusse assez sûr, par des observations précédentes, que, si l'expérience devait réussir, l'effet que j'attendais avait eu déjà lieu ; de peur qu'en remettant en expérience la portion d'air dans laquelle j'aurais fait l'essai trop tôt, et qui aurait reçu nécessairement par là quelque petit mélange d'air commun, je n'encourusse le blâme de rapporter une expérience qui ne fut pas jugée tout à fait exacte; quoique je puisse y compter suffisamment moi-même, en ayant égard à la compensation qu'il y aurait eu à faire pour cette légère imperfection. »

Pringle, président de la Société Royale de Londres, en remettant, en novembre 1773, la médaille d'or à Priestley, commenta éloquemment les travaux de celui-ci sur le rôle des végétaux dans la purification de l'air. « Ces découvertes, dit Pringle, nous démontrent clairement qu'aucune plante ne croît en vain; mais que chaque individu dans le règne végétal, depuis le chêne des forêts jusqu'à l'herbe des champs, est utile au genre humain ; que les plantes mêmes qui semblent n'être douées d'aucune vertu particulière, contribuent cependant, de concert avec toutes les autres, à entretenir notre atmosphère dans le degré de pureté nécessaire pour la vie des animaux. Les plantes vénéneuses elles-mêmes coopèrent à ce bienfait, avec celles qui se distinguent par leurs bonnes qualités. Enfin l'herbe et les forêts des pays les plus éloignés et inhabités contribuent à notre conservation, ainsi que nous contribuons à la leur. Lors donc que les exhalaisons de nos corps, devenues nuisibles à nous-mêmes, sont transportées par les vents vers ces régions éloignées, pour nous en débarrasser et servir de nourriture à leurs végétaux ; lorsque nous voyons ces vents devenir des ouragans impétueux, ne soyons pas assez inconsidérés pour croire qu'un hasard aveugle les fait naître, ni que l'auteur de la nature les excite dans son courroux; mais reconnaissons dans ces désordres apparents la sagesse et la bonté du Créateur, qui permet les violentes agitations de ces deux éléments, pour ensevelir dans les abîmes des mers les exhalaisons putrides et pestilentielles de nos corps, que les plantes qui végètent sur la surface de la terre n'étaient pas en état d'absorber entièrement. »

Bonnet remarqua ensuite que les feuilles des plantes aquatiques se couvraient de bulles d'air au soleil ; un peu plus tard, Priestley reconnut que ces bulles gazeuses étaient de l'oxygène. Ingenhousz démontra que les feuilles n'exercent cette fonction que sous l'influence de la lumière solaire. Enfin Percival et Sennebier firent voir que la présence de l'acide carbonique était une condition essentielle du phénomène.

Une autre cause de disparition de l'acide carbonique de l'air provient de la solubilité de ce gaz dans l'eau ; les pluies, les brouillards en dissolvent des quantités notables, et les font retourner au sol. Là, l'acide carbonique se combine à la chaux qu'il rencontre, et forme du carbonate de chaux, dont une partie est entraînée par les eaux dans l'océan, où le puisent un certain nombre d'animaux qui l'utilisent pour former leur test ou carapace.

Une immense quantité d'acide carbonique est ainsi minéralisée; les madrépores, les polypiers, qui s'agglomèrent en masse considérable dans la mer, n'ont pas d'autre origine. Après avoir formé des brisants, des récifs, ils produisent ensuite des îlots, des îles, et enfin des contrées entières. Le rapport suivant, affiché en 1858 par l'Amirauté anglaise, montre la rapidité avec laquelle se développent, au milieu des mers, des îles nombreuses formées par les polypiers :

« Le passage à travers le détroit de Torrez (entre la Nouvelle Guinée et la nouvelle Hollande) se remplit rapidement de coraux. Le danger qui en provient rend le passage presque impossible aux navires de fort tonnage.

« Ce détroit a 150 kilomètres de long. Il n'a plus aujourd'hui que 5 kilom. de large en certains endroits.

« En 1806, on n'y trouvait que 26 îlots. En 1848, il y en avait 160.

« Le calcul montre que si le développement des madrépores continue, le passage sera comblé dans vingt ans ».

L'eau des mers dissout, en outre, des quantité considérables d'acide carbonique, qui s'unissant au carbonate de chaux, forme du bicarbonate de chaux soluble. Suivant M. Schlœsing, il y a dans l'eau de mer $98^{mm},5$ d'acide carbonique par litre, principalement à l'état de bicarbonate.

Une cause quelconque abaisse-t-elle le taux de ce gaz dans l'atmosphère, les bicarbonates en fournissent ; ils se décomposent en acide carbonique qui se dégage, et en carbonates neutres qui se déposent. Si la quantité d'acide carbonique vient à augmenter, au contraire, dans l'atmosphère, l'eau en dissout et le cède aux carbonates neutres qui se sont déposés ; ceux-ci passent de nouveau à l'état de bicarbonates solubles. Ainsi la mer n'est pas une cause constante d'absorption de l'acide carbonique aérien ; mais tantôt elle en cède, tantôt elle en prend, et joue ainsi le rôle d'un grand régulateur.

Il semblerait alors qu'une partie de l'oxygène, celle qui est combinée au carbone pour former l'acide carbonique, fût ainsi perdue pour l'atmosphère, et que la proportion de l'oxygène de l'air dût aller toujours en diminuant, surtout si, à cette cause de perte, on ajoute encore certains phénomènes résultant de la décomposition des roches par oxydation ; mais une série d'actions inverses tendent à restituer à l'atmosphère, sous forme d'acide carbonique, l'oxygène ainsi disparu et immobilisé.

Cependant cette compensation s'établit-elle d'une manière exacte ; en supposant qu'elle n'ait pas lieu, ce qui est possible, la quantité d'oxygène irait-elle en diminuant ? « C'est une grande question, a dit Thénard, dont on ne pourra avoir la solution qu'au bout de plusieurs siècles, en raison de l'énorme volume d'air dont notre planète est entourée ».

Voici, à ce sujet, comment s'exprimaient Dumas et Boussingault, en 1841 :

« Quelques calculs qui ne peuvent avoir une précision bien absolue sans doute, mais qui reposent néanmoins sur un ensemble de données suffisamment certaines, vont montrer jusqu'où il conviendrait de pousser l'approximation de l'analyse pour atteindre la limite où les variations d'oxygène pourraient se manifester d'une manière sensible.

« L'atmosphère est sans cesse agitée ; les courants excités par la chaleur, par

les vents, par les phénomènes électriques, en mêlent et en confondent sans cesse les diverses couches. C'est donc la masse générale qui devrait être altérée pour que l'analyse pût indiquer des différences d'une époque à l'autre.

« Mais cette masse est énorme. Si nous pouvions mettre l'atmosphère entière dans un ballon et suspendre celui-ci au plateau d'une balance, il faudrait pour lui faire équilibre, dans le plateau opposé, 581.000 cubes de cuivre de 1 kilom. de côté.

« Supposons maintenant, avec B. Prévost, que chaque homme consomme 1 kilogramme d'oxygène par jour, qu'il y ait mille millions d'hommes sur la terre, et que, par l'effet de la respiration des animaux et la putréfaction des matières organiques, cette consommation attribuée aux hommes soit quadruplée.

« Supposons de plus que l'oxygène dégagé par les plantes vienne seulement compenser l'effet des causes d'absorption d'oxygène oubliées dans notre estimation ; ce sera mettre bien haut, à coup sûr, les chances d'altération de l'air. Eh bien ! dans cette hypothèse exagérée, au bout d'un siècle, tout le genre humain et trois fois son équivalent n'auraient absorbé qu'une quantité d'oxygène égale à 15 ou 16 cubes de cuivre de 1 kilomètre de côté, tandis que l'air en renferme près de 134.000.

« Ainsi prétendre qu'en y employant tous leurs efforts, les animaux qui peuplent la surface de la terre pourraient en un siècle souiller l'air qu'ils respirent, au point de lui ôter la huit-millième partie de l'oxygène que la nature y a déposé, c'est faire une supposition infiniment supérieure à la réalité! »

On voit par les considérations de ces deux savants chimistes combien il faudrait reculer la précision des méthodes d'analyse, ou combien la masse d'air mise en expérience devrait être augmentée, pour arriver à constater de faibles différences dans la composition de l'air à des époques éloignées, en admettant toutefois que cette composition ne soit pas absolument constante.

Ozone. — L'ozone existe en petite quantité dans l'atmosphère ; il provient très vraisemblablement de l'action de l'électricité sur l'oxygène de l'air, et aussi des oxydations lentes qui se produisent continuellement dans la nature. C'est Schönbein qui constata le premier sa présence dans l'air. « Au point de vue de la météorologie, dit M. Péligot, de très nombreuses observations ont été déjà faites et se font actuellement dans un grand nombre de localités ; bien qu'il soit difficile de tirer de ces observations des déductions bien nettes, bien qu'elles soit souvent contradictoires, on ne saurait trop encourager ceux qui se livrent avec persévérance à cette étude difficile et laborieuse.

« L'un des faits néanmoins qui me semble ressortir de ces observations, c'est que la production de l'ozone est un phénomène atmosphérique beaucoup plus qu'un phénomène résultant des actions qui se produisent au sein ou à la surface de la terre. Ainsi, bien que les observations persévérantes faites à Rouen par M. Houzeau aient établi que la manifestation de l'ozone a lieu particulièrement au printemps et pendant l'été, tandis que ce corps n'existe dans l'air que rarement pendant l'hiver et pendant l'automne, il ne paraît pas qu'on doive attribuer au développement des végétaux une part bien grande dans la manifestation de ce phénomène. Il semble probable, au contraire, que les vents qui viennent de la

mer sont ceux qui nous apportent la plus grande quantité d'air ozonisé. Sous l'influence des bourrasques, des tempêtes, des ouragans, de l'évaporation et du transport de l'eau et des actions électriques qui accompagnent ces phénomènes au sein des mers, l'ozone se développe, et ce corps nous arrive avec les vents qui soufflent sur nos côtes. Ainsi, de nombreuses observations faites dans ces derniers temps, à la demande de M. Leverrier, ont nettement constaté que pour nous l'ozone existe surtout lorsque les vents nous viennent de l'ouest et du sud-ouest.

« La présence de l'ozone dans l'air peut-elle exercer une influence quelconque sur la santé publique ? Cette question a donné lieu à bien des opinions contradictoires.

« M. Schönbein a émis le premier l'opinion que l'oxygène sous cette forme est un agent destructeur des gaz méphitiques, des miasmes qui existent dans divers pays, soit normalement, soit en temps d'épidémie, d'une façon accidentelle. Ces miasmes transportés par l'air ou dégagés par la putréfaction des matières végétales et animales, sont transformés par l'ozone, qui les brûle, en matières inertes, sans action nuisible sur notre économie ; de sorte que l'ozone serait comme un correctif versé dans l'air par la Providence pour le purifier ou pour le maintenir dans un état convenable de salubrité.

« Schröder a trouvé que la putréfaction des matières animales n'a pas lieu dans l'air ozonisé : un œuf conservé dans cet air pendant trente-huit jours n'avait subi aucune altération. Un trois-millionième d'ozone dans l'air suffirait pour en assurer la salubrité au point de vue de la destruction des miasmes. La proportion qu'on en trouve dans l'air peut varier de 1 à 10 cent-millièmes.

« Cette action dépurative n'est pas, d'ailleurs, en contradiction avec cette autre observation que l'ozone, mêlé à l'air en proportion exceptionnelle, peut exercer sur nos organes respiratoires une action délétère marquée, ainsi que l'ont observé, en 1847, les professeurs de médecine de Bâle. Ce serait même, selon un médecin de Bombay dont je parlerai tout-à-l'heure, à sa concentration dans l'atmosphère, dans des circonstances particulières, qu'il faudrait attribuer, en partie, les effets si terribles produits par le simoun dans les déserts de l'Afrique.

« Cette action de l'ozone, bienfaisante selon les uns, nuisible ou nulle selon les autres, nous conduit naturellement à l'examen de cette question : Existe-t-il une certaine relation entre l'existence de l'ozone dans l'air et le développement des maladies épidémiques, notamment du choléra ?

« Je n'étonnerai personne en disant que sur cette question (comme sur plusieurs autres) nos médecins ne sont pas d'accord, néanmoins, si les observations nombreuses et patientes faites à Versailles, depuis plus de dix ans, par M. Bérigny, ne donnent encore aucune indication bien précise à cet égard, M. Böckel a tiré de ses expériences, faites à Strasbourg, en 1854 et 1855, cette conclusion, qu'il existait une relation intime entre le développement du choléra et la diminution ou l'absence de l'ozone dans l'air ; l'ozone avait disparu au commencement de l'épidémie ; il avait reparu quand le choléra disparaissait à son tour.

« Le travail le plus considérable, j'ajouterai le plus autorisé qui ait été fait

sur cette importante question, est un travail tout récent qui nous arrive de l'Inde. Il est dû à un médecin de Bombay, le docteur Cook. C'est une relation de l'enregistrement de l'ozone dans la présidence de Bombay, pendant les années 1863 et 1864, expériences faites en exécution des ordres de l'inspecteur général du service. Ces observations ont été faites simultanément, pendant l'année, le jour et la nuit, dans seize stations qui sont les divers hôpitaux civils et militaires du pays.

« Le travail du docteur Cook présente une importance qui n'échappera à personne, en raison des conditions dans lesquelles il a été exécuté. Si l'Inde n'est pas, comme beaucoup le pensent, la mère-patrie du choléra, il est certain que cette maladie y exerce ses ravages d'une façon presque continue. D'une autre part, l'élévation de la température, l'état habituellement électrique de l'air, et d'autres circonstances, y rendent la présence de l'ozone plus fréquente, et sa constatation plus facile qu'ailleurs.

« Le docteur Cook tire des résultats numériques très nombreux qu'il a enregistré, cette conclusion, qu'il existe une connexité évidente entre l'absence ou la décroissance de l'ozone dans l'air et la présence du choléra ; il en est de même pour la dyssentérie et les fièvres intermittentes. Quand l'ozone existe dans l'air en proportion relativement grande, les maladies disparaissent ; quand il diminue, elles font de nouvelles victimes. »

Ammoniaque. — L'air renferme de l'ammoniaque en petite quantité ; ce gaz provient de la décomposition des matières organiques azotées, qui s'effectue sans cesse à la surface du sol. Les premières expériences démontrant la présence de l'ammoniaque dans l'air sont dues à Schéele ; le fait fut confirmé ensuite par Th. de Saussure, puis par divers chimistes.

Acide azotique. — Les composés oxygénés de l'azote qui existent dans l'air proviennent de la combinaison de l'azote et de l'oxygène sous l'influence de l'électricité. Ce fut Bergman qui signala le premier dans les eaux de pluie des traces d'acide azotique. Longtemps après lui, Brandes et Liebig en Allemagne, Ben Jones en Angleterre constatèrent le même fait. Barral indiqua les proportion d'acide azotique contenu dans l'air, et les limites de ses variations.

Carbure d'hydrogène. — Boussingault a montré qu'en faisant passer de l'air parfaitement sec sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, il se forme de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, ce qui prouverait la présence dans l'air d'un carbure d'hydrogène. On suppose que ce principe hydrocarboné est le formène, gaz qui se dégage constamment de la vase des eaux stagnantes et d'un certain nombre de localités.

Iode. — M. Chatin a indiqué dans l'air la présence de petites quantités d'iode.

Poussières de l'atmosphère. — L'air contient constamment des corpuscules solides en suspension, que l'on peut mettre en évidence en faisant arriver par une fente un rayon lumineux dans une chambre obscure. Ces corpuscules sont formés : 1° de matières minérales ; 2° de débris de matières organiques ; 3° de germes d'animaux et de végétaux microscopiques.

Matières minérales. — Une partie de ces matières minérales provient des eaux

de la mer qui, sans cesse agitées par les vagues, sont transportées mécaniquement dans l'atmosphère : telles sont le chlorure de sodium, le sulfate de soude, le sulfate de potasse, le sulfate de magnésie, le sulfate de chaux, les iodures, etc. Chaque kilogramme d'eau de mer pulvérisée par les vents, et évaporée dans l'air, y laisse de 30 à 40 gr. de sels, qui se disséminent dans l'atmosphère. La proportion de ces éléments est très variable; elle est beaucoup moins grande sur les côtes que dans l'intérieur des terres, et surtout que sur les montagnes élevées.

Les volcans projettent aussi à de grandes hauteurs, outre les gaz et les vapeurs, des cendres réduites en poussières impalpables, qui sont ensuite entraînées par les courants aériens. Tout récemment, les éruptions qui ont bouleversé Java et les rives du détroit de la Sonde ont très probablement lancé à des hauteurs considérables des cendres qui, restant un temps très long en suspension dans l'air grâce à leurs dimensions infinitésimales, ont été la cause des illuminations et des colorations singulières du ciel observées sur une grande partie de notre globe, par la réflexion qu'elles faisaient éprouver à la lumière du soleil longtemps avant son lever et après son coucher.

D'autres matières minérales répandues dans l'atmosphère ont une origine cosmique et proviennent de l'inflammation et de la chute des bolides et des étoiles filantes.

Un navire américain, en naviguant dans la partie de l'Océan indien qui s'étend au sud de Java, reçut sur son pont une pluie de particules solides très fines, de couleur noirâtre. L'analyse microscopique montra que ces particules présentaient des formes analogues à celles que prendraient de très petites gouttelettes qui, d'abord liquides, passeraient ensuite brusquement à l'état solide. En les soumettant à l'analyse chimique, on a trouvé qu'elles étaient composées de fer et d'oxyde de fer, ce qui fit supposer qu'elles provenaient de l'inflammation d'un bolide dans les hauteurs de l'atmosphère.

Nordenskiold a constaté la présence d'une poussière ferrugineuse abondante dans la neige des glaciers polaires, et MM. Gaston et Albert Tissandier ont retrouvé les mêmes corpuscules dans la neige des Alpes, ainsi que dans les poussières recueillies en divers lieux et à diverses altitudes. « Pour expliquer leur présence dans l'atmosphère, dit M. G. Tissandier, j'ai recours au phénomène des météorites et des étoiles filantes; je suppose que ces masses métalliques, se brisant en fragments, font jaillir autour d'elles des parcelles incandescentes de fer métallique, dont les plus petits débris, entraînés par les courants atmosphériques, tombent à la surface entière du globe, sous forme d'oxyde de fer magnétique, plus ou moins complètement fondu. La traînée lumineuse des étoiles filantes serait due à la combustion de ces innombrables particules, offrant l'aspect des étincelles de feu qui jaillissent d'un ruban de fer quand il brûle dans l'oxygène. »

Débris de matière organique. — Ce sont des brins de laine, de coton, de soie, etc. provenant généralement de l'industrie humaine.

Germes d'animaux et de végétaux. — L'existence des particules errantes de l'atmosphère n'avait pas échappé aux anciens, et Lucrèce a décrit en vers élégants

l'aspect que produit un rayon de soleil en pénétrant dans une chambre obscure. Il faut néanmoins arriver à Lœuvenhœk, Ehrenberg et Gaultier de Claubry pour trouver la trace de recherches intéressantes sur ces organismes.

Lœuvenhœck constata la présence d'infusoires dans l'eau de pluie.

De 1830 à 1858, Ehrenberg démontra, dans de nombreux mémoires, que les poussières atmosphériques déposées à l'intérieur des maisons, des hôpitaux, etc. contiennent toujours des semences cryptogamiques, qu'il rencontra également sur les cimes de l'Altaï, des Hautes-Alpes, de l'Himalaya et dans les diverses contrées du globe qu'il visita.

Vers la même époque, Gaultier de Claubry se livra en France à de semblables recherches. Mais c'est surtout aux travaux de M. Pasteur que nous sommes redevables des connaissances que nous avons acquises sur ce sujet ; cependant il est de toute justice de joindre à son nom ceux des savants français et étrangers qui ont suivi ses traces et qui se sont livrés avec ardeur à ces études ; tels sont, à l'étranger, MM. Maddox, Tyndall, Sanderson, Klein, Cohn ; et, en France, MM. Davaine, Chauveau, Chamberland, et Miquel.

« Dans l'antiquité et jusqu'à la fin du moyen-âge, dit M. Pasteur, tout le monde croyait à l'existence des générations spontanées. Aristote dit que tout corps sec qui devient humide et tout corps humide qui se sèche, engendrent des animaux.

« Van Helmont décrit le moyen de faire naître des souris.

« Beaucoup d'auteurs indiquaient encore au XVII[e] siècle la manière de faire produire des grenouilles au limon des marais, ou des anguilles à l'eau de nos rivières.

« De pareilles erreurs ne pouvaient supporter longtemps l'esprit d'examen qui s'empara de l'Europe au XVI[e] et au XVII[e] siècles.

« Redi, membre célèbre de l'académie *del Cimento*, fit voir que les vers de la chair en putréfaction étaient des larves d'œufs de mouches. Ses preuves étaient aussi simples que décisives, car il montra qu'il suffisait d'entourer d'une gaze fine la chair en putréfaction pour empêcher d'une manière absolue la naissance de ces larves.

« Le premier également, Redi reconnut dans les animaux qui vivent dans d'autres animaux, des mâles, des femelles, des œufs.

« On surprit dans leur opération, disait plus tard Réaumur, les mouches qui déposent leurs œufs dans les fruits, et l'on sut, lorsqu'on voyait un ver dans une pomme, que ce n'était pas la corruption qui l'avait engendré, mais au contraire que le ver est la cause de la corruption de ce fruit.

« Mais bientôt, dans la seconde partie du XVII[e] siècle et la première moitié du XVIII[e] siècle, se multiplièrent à l'envie les observations microscopiques. La doctrine des générations spontanées reparut alors. Les uns ne pouvant s'expliquer l'origine de ces êtres si variés que le microscope faisait apercevoir dans les infusions des matières végétales ou animales, et ne voyant chez eux rien qui ressemblât à une génération sexuelle, furent portés à admettre que la matière qui avait eu vie, conservait après la mort une vitalité propre, sous l'influence de laquelle ses parties disjointes se réunissaient de nouveau, dans certaines condi-

tions favorables, avec des variétés de structure et d'organisation que ces conditions mêmes déterminaient.

« D'autres, au contraire, ajoutant par l'imagination aux résultats merveilleux que le microscope leur faisait découvrir, croyaient voir des accouplements dans ces infusoires, des mâles, des femelles, des œufs, et se posaient en adversaires déclarés de la génération spontanée.

« Il faut le reconnaître, les preuves à l'appui de l'une ou de l'autre de ces opinions ne soutenaient guère l'examen.

« La question en était là lorsque parut à Londres, en 1745, un ouvrage de Needham, observateur habile et prêtre catholique d'une foi vive, circonstance qui, dans un tel sujet, s'offrait comme un garant de la sincérité de ses convictions.

« La doctrine des générations spontanées était appuyée dans cet ouvrage, sur des faits d'un ordre tout nouveau, je veux parler des expériences sur les vaisseaux hermétiquement clos, préalablement exposés à l'action de la température. C'est Needham, en effet, qui eut le premier l'idée de pareils essais.

« Deux années ne s'étaient pas écoulées depuis la publication des recherches de Needham, que la Société Royale de Londres l'admettait au nombre de ses membres. Plus tard, il devint l'un des huit associés de l'Académie des sciences.

« Mais ce fut surtout par l'appui qu'il reçu du système de Buffon sur la génération, que l'ouvrage de Needham eut un grand retentissement.

« Les trois premiers volumes de Buffon de l'édition in-4° publiée de son vivant parurent en 1749. C'est dans le second volume de cette édition, quatre années après le livre de Needham, que Buffon expose son système des molécules organiques, et qu'il défend l'hypothèse des générations spontanées. Il est présumable que les résultats de Needham eurent une grande influence sur les vues de Buffon, car c'est à l'époque même où l'illustre naturaliste rédigeait les premiers volumes de son ouvrage que Needham fit un voyage à Paris, durant lequel il fut le commensal de Buffon et pour ainsi dire son collaborateur.

« Les idées de Needham et de Buffon eurent leurs partisans et leurs détracteurs. Elles se trouvaient en opposition avec un autre système fameux, celui de Bonnet, sur la préexistence des germes. La lutte était d'autant plus vive qu'elle pouvait paraître plus légitime aux deux partis. Nous savons aujourd'hui que la vérité n'était ni d'un côté ni de l'autre. Et puis, c'était encore le temps où l'on dissertait volontiers à perdre haleine sur des systèmes, sur des vues spéculatives.

« Il y avait en quelque sorte deux hommes d'un esprit opposé dans Buffon ; l'un qui aujourd'hui avouera sans détours qu'il cherche une hypothèse pour ériger un système, et qui, le lendemain, écrira la belle préface de sa traduction de la *Statique chimique des végétaux* de Hales, où la nécessité de l'expérience est placée où il convient. Ces deux côtés du génie de Buffon se retrouvent à des degrés divers dans tous les savants de son époque.

« Mais les conclusions de Needham ne tardèrent pas à être soumises à une vérification expérimentale. Il y avait alors en Italie l'un des plus habiles phy-

siologistes dont la science puisse s'honorer, le plus ingénieux, le plus difficile à satisfaire, l'abbé Spallanzani.

« Needham, ainsi que je le rappelais tout à l'heure, avait appuyé la doctrine des générations spontanées sur des expériences directes fort bien imaginées. L'expérience seule pouvait condamner ou absoudre ses opinions. C'est ce que Spallanzani comprit très bien. « Dans plusieurs villes d'Italie, dit-il, on a vu des « partis formées contre l'opinion de M. Needham ; mais je ne crois pas que per- « sonne ait jamais songé à l'examiner par la voie de l'expérience ».

« Spallanzani publia à Modène, en 1765, une dissertation dans laquelle il réfutait les systèmes de Needham et de Buffon. Cet ouvrage fut traduit en français, probablement à la demande de Needham, car l'édition qui en fut donnée en 1769 est accompagnée de notes rédigées par lui, où il répond à toutes les objections de Spallanzani.

« Ce dernier, frappé sans doute de la justesse des critiques de Needham, se remit à l'œuvre et fit bientôt paraître ce bel ensemble de travaux dont il nous a transmis les détails dans ses *Opuscules physiques.*

« Il serait sans utilité de présenter un historique complet de la querelle des deux savants naturalistes. Mais il importe de bien préciser la difficulté expérimentale à laquelle ils appliquèrent leurs efforts, et de rechercher si ce long débat avait éloigné tous les doutes. C'est ce que l'on croit généralement.

« Spallanzani est volontiers regardé comme l'adversaire victorieux de Needham. Si ce jugement était fondé, n'y aurait-il pas lieu de s'étonner qu'il y eut encore de nos jours de si nombreux partisans de la doctrine des générations spontanées? Dans les sciences, l'erreur n'est-elle pas plus prompte à s'effacer, même dans des questions de cet ordre, lorsqu'elle a été bien démasquée par l'expérience ? N'est-il pas à craindre, si on la voit renaître de bonne foi, que sa défaite n'ait été qu'apparente ? Un examen impartial des observations contradictoires de Spallanzani et de Needham sur le point le plus délicat du sujet, va nous montrer, en effet, contrairement à l'opinion généralement admise, que Needham ne pouvait en toute justice abandonner sa doctrine en présence des travaux de Spallanzani.

« J'ai dit que Needham était l'auteur des expériences relatives à ce que l'on observe dans les vases clos, exposés préalablement à l'action du feu.

« M. de Needam, dit Spallanzani, nous assure que les expériences ainsi dis- « posées ont toujours réussi fort heureusement entre ses mains, c'est-à-dire que « les infusions ont montré des infusoires, et que c'est là ce qui a mis le sceau « à son système. »

« Si, après avoir purgé, ajoute Spallanzani, par le moyen du feu, et les subs- « tances que l'on met dans les vases et l'air contenu dans ces mêmes vases, on « porte encore la précaution jusqu'à leur ôter toute communication avec l'air « ambiant, et que, malgré cela, à l'ouverture des fioles, on y trouve encore des « animaux vivants, cela deviendra une forte preuve contre le système des « ovaires ; j'ignore même ce que ses partisans pourront y répondre. »

« Je souligne ces derniers mots afin de montrer que Spallanzani plaçait dans le résultat des expériences ainsi conduites le critérium de la vérité ou de l'er-

reur. Or nous allons voir par la citation suivante, extraite des notes de Needham, que tel était également l'avis de ce dernier. Voici en effet un passage des notes de Needham sur le chapitre X de la première dissertation de Spallanzani.

« Il ne me reste plus, dit Needham, qu'à parler de la dernière expérience de « Spallanzani, qu'il regarde lui-même comme la seule de toute sa dissertation « qui paraît avoir quelque force contre mes principes. Il a scellé hermétique- « ment dix-neuf vases remplis de différentes substances végétales, et il les a fait « bouillir, ainsi fermés, pendant l'espace d'une heure. Mais de la façon qu'il a « traité et mis à la torture ses dix-neuf infusions végétales, il est visible que « non-seulement il a beaucoup affaibli, ou peut-être totalement anéanti la *force « végétative* des substances infusées, mais aussi qu'il a entièrement corrompu, « par les exhalaisons et par l'ardeur du feu, la petite portion d'air qui restait « dans la partie vide de ses fioles. Il n'est pas étonnant par conséquent que « ses infusions ainsi traitées n'aient donné aucun signe de vie. Il en devait « être ainsi.

« Voici donc ma dernière proposition et le résultat de tout mon travail en peu « de mots : Qu'il se serve en renouvelant ses expériences de substances suffi- « samment cuites pour détruire tous les prétendus germes qu'on croit attachés « ou aux substances mêmes ou aux parois intérieures, ou flottant dans l'air du « vase ; qu'il scelle ses vases hermétiquement, en y laissant une certaine por- « tion d'air sans le bouleverser ; qu'il les plonge ensuite dans l'eau bouillante « pendant quelques minutes, le temps qu'il faut seulement pour durcir un œuf « de poule et pour faire périr les germes ; en un mot qu'il prenne toutes les « précautions qu'il voudra, pourvu qu'il ne cherche qu'à détruire les prétendus « germes étrangers qui viennent du dehors, et je réponds qu'il trouvera tou- « jours de ces êtres vitaux microscopiques en nombre suffisant pour prouver « mes principes. S'il ne trouve à l'ouverture de ses vases, après les avoir laissé « reposer le temps nécessaire à la génération de ces corps, rien de vital ni au- « cun signe de vie, en se conformant à ces conditions, j'abandonne mon sys- « tème et je renonce à mes idées. C'est, je crois, tout ce qu'un adversaire judi- « cieux peut exiger de moi. »

« Voilà certes la discussion bien nettement limitée entre Needham et Spallanzani. C'est dans le chapitre III du tome Ier de ses *Opuscules* que Spallanzani aborde la difficulté décisive. Et quelle est sa conclusion ? Pour supprimer toute production d'infusoires, il est nécessaire de maintenir trois quarts d'heure les infusions à la chaleur de l'eau bouillante. Or cette durée obligée d'une température de 100° pendant trois quarts d'heure ne justifiait-elle pas les craintes de Needham sur une altération possible de l'air des vases ? Il aurait fallu tout au moins que Spallanzani joignît à ses expériences une analyse de cet air. Mais la science n'était pas encore assez avancée ; l'eudiométrie n'était pas encore créée. La composition de l'air atmosphérique était à peine connue.

« Les résultats des expériences de Spallanzani sur le point le plus délicat de la question conservaient donc aux objections de Needham toute leur valeur. Bien plus, celles-ci se trouvèrent légitimées, au moins en apparence, par les progrès ultérieurs de la science.

« Appert appliqua à l'économie domestique les résultats des expériences de Spallanzani effectuées selon la méthode de Needham. Par exemple, l'une des expériences du savant italien consiste à introduire des petits pois avec de l'eau dans un vase de verre que l'on ferme ensuite hermétiquement, après quoi on le maintient dans l'eau bouillante pendant trois quarts d'heure. C'est bien le procédé d'Appert. Or Gay-Lussac, voulant se rendre compte de ce procédé, le soumit à divers essais dont il consigna les résultats dans l'un de ses mémoires le plus fréquemment cités.

« Les extraits suivants du travail de Gay-Lussac ne laissent aucun doute sur l'une des opinions de l'illustre physicien, opinion qui a passé dans la science, entière et incontestée.

« On peut se convaincre, dit Gay-Lussac, en analysant l'air des bouteilles « dans lesquelles les substances (bœuf, mouton, poisson, champignons, moût « de raisin) ont été bien conservés, qu'il ne contient plus d'oxygène, *et que l'absence de ce gaz est par conséquent une condition nécessaire pour la conservation des « substances animales et végétales.*

« Les craintes de Needham sur une altération de l'air des vases dans les expériences de Spallanzani se trouvaient justifiées par ce fait de l'absence de l'oxygène dans les conserves d'Appert.

« Mais une expérience du Dr Schwann vint apporter dans la question un progrès très notable. Dans le mois de février 1837, M. Schwann publia les faits suivants : Une infusion de chair musculaire est mise dans un ballon de verre; on ferme ensuite le ballon à la lampe, puis on l'expose tout entier à la température de l'eau bouillante, et, après son refroidissement, on l'abandonne à lui-même. Le liquide ne se putréfie pas. Jusque là rien de bien nouveau. C'est l'une des expériences de Spallanzani, ou mieux une conserve d'Appert. Mais il était désirable, ajoute M. Schwann, de modifier l'essai de telle manière qu'un renouvellement de l'air devînt possible, avec cette condition toutefois que le nouvel air fut préalablement chauffé comme l'est celui du ballon à l'origine. Alors M. Schwann répète l'expérience précédente en adaptant au col du ballon un bouchon percé de deux trous traversés par des tubes de verre coudés et recourbés, de manière que leurs courbures soient plongées dans des bains d'alliages fusibles entretenus à une température voisine de celle de l'ébullition du mercure. A l'aide d'un aspirateur, on renouvelle l'air, qui arrive froid dans le ballon, mais après avoir été échauffé en passant dans la portion des tubes entourés d'alliage fusible. On commence l'expérience en faisant bouillir le liquide. Le résultat est le même que dans les expériences de Spallanzani et d'Appert. Il n'y a pas d'altération du liquide organique.

« L'air chauffé, puis refroidi, laisse donc intact du jus de viande qui a été porté à l'ébullition. C'était là un grand progrès parce que cela donnait gain de cause à Spallanzani contre Needham. Cela répondait à toutes les craintes de ce dernier sur l'altération possible de l'air dans les expériences de Spallanzani; cela détruisait enfin l'assertion de Gay-Lussac sur le rôle de l'oxygène dans les procédés de conserves d'Appert et dans la fermentation alcoolique.

« Cependant, sur ce dernier point, il y avait des doutes à garder ; en effet,

dans ce même travail du Dr Schwann, outre l'expérience sur le bouillon de viande, laquelle touchait à la cause de la putréfaction, il y en a une autre relative à la fermentation alcoolique et qu'il faut rappeler. L'auteur remplit quatre flacons d'une solution de sucre de canne mêlée à de la levûre de bière; puis, après les avoir bien bouchés, il les place dans l'eau bouillante et les renverse ensuite sur la cuve à mercure. Après leur refroidissement, il y fait arriver de l'air, de l'air ordinaire dans deux d'entre eux, de l'air calciné dans les deux autres. Au bout d'un mois, il y eut fermentation dans les flacons qui avaient reçu l'air ordinaire; elle ne s'était pas encore manifestée dans les deux autres après deux mois d'attente. Mais en répétant ces expériences, je trouvai, dit-il, qu'elles ne réussissent pas toujours aussi bien et que, quelquefois, la fermentation ne se déclare dans aucun des flacons, par exemple lorsqu'on les a maintenus trop longtemps dans l'eau bouillante, et que quelquefois, d'autre part, le liquide fermente dans les flacons qui ont reçu de l'air calciné.

« En résumé, l'expérience du Dr Schwann relative à la putréfaction du bouillon est très nette. Mais, en ce qui concerne la fermentation alcoolique, la seule fermentation qui fût assez bien connue en 1837, à l'époque du travail de M. Schwann, les expériences du savant physiologiste étaient contradictoires, et cependant on venait d'apprendre, par les observations de M. Cagniard de Latour et par celles de M. Schwann lui-même, que la fermentation vineuse était déterminée par un ferment organisé.

« Combien plus ces obscurités de la question, en ce qui touche la fermentation alcoolique, ne furent-elles pas accrues, lorsque, postérieurement, les chimistes étudièrent un grand nombre de fermentations où l'on n'avait pu découvrir aucun ferment organisé, et dont la cause était universellement attribuée à des actions de contact, à des phénomènes d'entraînement ou de mouvement communiqué produits par des matières azotées en voie d'altération.

« Quoi qu'il en soit, voici quelle fut la conclusion que le Dr Schwann déduisit des expériences que je viens de rapporter : « Pour la fermentation alcoolique, « dit-il, comme pour la putréfaction, ce n'est pas l'oxygène, du moins l'oxygène « seul de l'air atmosphérique, qui les occasionne, mais un principe renfermé « dans l'air ordinaire, et que la chaleur peut détruire. »

« La réserve de cette conclusion mérite d'être remarquée. On voit bien, par certains passages de son travail, que le Dr Schwann penchait à croire que, par la chaleur, il détruisait des germes ; mais sa conclusion définitive ne pouvait aller et ne va pas jusque-là. Souvent, en rapportant ses expériences, les adversaires de la doctrine des générations spontanées ont affirmé que l'emploi de la chaleur n'avait d'autre but que de tuer des germes, mais ce n'était là qu'une hypothèse. Ainsi que le dit très bien le Dr Schwann, ces expériences prouvent seulement que ce n'est pas l'oxygène seul qui est la cause de la putréfaction et de la fermentation vineuse, mais *quelque chose* d'inconnu que la chaleur détruit. Et encore pour la fermentation vineuse, il était mal établi qu'il fût indispensable de recourir à une autre cause que celle qu'avait indiquée Gay-Lussac, savoir l'oxygène seul de l'air.

« Les expériences du Dr Schwann ont été répétées et modifiées par plusieurs

observateurs. MM. Ure et Helmholtz ont confirmé ses résultats par des expériences analogues aux siennes. M. Schultze, au lieu de calciner l'air avant de le mettre au contact des conserves d'Appert, le fit passer à travers des réactifs chimiques : potasse et acide sulfurique concentrés : MM. Schrœder et Dusch imaginèrent de filtrer l'air à travers du coton, au lieu de le modifier par une température élevée à la manière du D[r] Schwann, ou par les réactifs chimiques énergiques, selon le procédé de M. Schultze.

« Le premier mémoire de MM. Schrœder et Dusch a paru en 1854, le second en 1859. Ce sont d'excellents travaux, qui ont, en outre, le mérite historique de montrer l'état de la question qui nous occupe à la date de 1859.

« On savait depuis longtemps, et dès les premières discussions sur les générations spontanées, qu'une gaze fine, déjà employée avec tant de succès par Redi dans ses recherches sur l'origine des larves de la viande en putréfaction, suffisait pour empêcher, ou tout au moins pour modifier singulièrement l'altération des infusions. Ce fait même était au nombre de ceux qu'invoquait alors de préférence les adversaires de la doctrine de la spontéparité.

« Guidés sans doute par ces faits, et surtout comme ils le disent expressément, par les expériences ingénieuses de M. Lœvel qui reconnut que l'air ordinaire était impropre à provoquer la cristallisation du sulfate de soude lorsqu'il avait été filtré sur le coton, MM. Schrœder et Dusch ont procédé de la manière suivante :

« Un ballon de verre reçoit la matière organique. Le bouchon du ballon est traversé par deux tubes recourbés à angle droit : l'un de ces tubes communique avec un aspirateur à eau, l'autre à un large tube de 1 pouce de diamètre et de 20 pouces de longueur, rempli de coton. Lorsque les communications étaient bien établies, le robinet de l'aspirateur fermé, et la matière organique placée dans le ballon, on chauffait celle-ci jusqu'à cuisson, en maintenant l'ébullition un temps suffisant, pour que tous les tubes de communication fussent échauffés fortement par la vapeur d'eau ; alors on ouvrait le robinet de l'aspirateur que l'on entretenait jour et nuit.

« Voici les résultats des premiers essais conduits de cette manière :

MM. Schrœder et Dusch ont opéré :

1° Sur de la viande avec addition d'eau,

2° Sur le moût de bière,

3° Sur le lait,

4° Sur la viande sans addition d'eau.

« Dans les deux premiers cas, l'air filtré à travers le coton a laissé les liqueurs intactes, même après plusieurs semaines. Mais le lait s'est caillé et pourri aussi promptement que dans l'air ordinaire, et la viande sans eau est entrée promptement en putréfaction.

« Il semble donc résulter de ces expériences, disent MM. Schrœder et Dusch, « qu'il y a des décompositions spontanées de substances organiques qui n'ont « besoin pour commencer que de la présence du gaz oxygène : par exemple, la « putréfaction de la viande sans eau, la putréfaction de la caséine du lait et la « transformation du sucre de lait en acide lactique (fermentation lactique). Mais

« à côté il y aurait d'autres phénomènes de putréfaction et de fermentation pla-
« cés, à tort, dans la même catégorie que les précédents, tels que la putréfaction
« du jus de viande et la fermentation alcoolique qui exigeraient pour commen-
« cer, outre l'oxygène, ces choses inconnues mêlées à l'air atmosphérique qui
« sont détruites par la chaleur d'après les expériences de Schwann, et d'après
« les nôtres par la filtration de cet air à travers le coton... Comme il reste ici
« encore tant de questions à décider par la voie de l'expérience, nous nous abs-
« tiendrons de déduire aucune conclusion théorique de nos expériences.

« M. Schrœder revint seul sur ce sujet, en 1859, dans un mémoire qui traite, en outre, de la cause de la cristallisation. Ce nouveau travail ne conduisit pas davantage son auteur à des conclusions dégagées de toute incertitude ; il y fait connaître de nouveaux liquides organiques qui ne se putréfient pas lorsqu'on les met au contact de l'air filtré, tels que l'urine, la colle d'amidon et les divers matériaux du lait pris isolément ; mais il ajoute le jaune d'œuf à la liste des corps qui, comme le lait et la viande sans eau, se putréfient dans l'air filtré sur le coton.

« Je ne hasarderai pas, dit M. Schrœder, d'essayer l'explication théorique de
« ces faits. On pourrait admettre que l'air frais renferme une substance active
« qui provoque les phénomènes de fermentation alcoolique et de putréfaction,
« substance que la chaleur détruirait ou que le coton arrêterait. » Puis il ajoute :
« Faut-il regarder cette substance active comme formée de germes organisés
« microscopiques disséminés dans l'air ? Ou bien est-ce une substance chimique
« encore inconnue ? Je l'ignore. »

« Puis il arrive aux phénomènes de cristallisation par l'air libre, par l'air chauffé ou par l'air filtré sur le coton, qui présentent de telles analogies, suivant lui, avec les phénomènes de putréfaction, qu'il ne peut s'empêcher de les attribuer à une cause commune jusqu'ici complètement inconnue.

« En ce qui concerne les cristallisations, dit-il encore, l'action *inductive* de
« l'air semble n'être pas entièrement arrêtée par le coton, mais seulement affai-
« blie. Elle ne peut alors empêcher la cristallisation que de certaines dissolu-
« tions sursaturées ; mais il en est d'autres qui ne peuvent lui résister. » Puis il remarque que les résultats qu'il a obtenus sur la putréfaction et la fermentation sont parallèles à ceux de la cristallisation, puisqu'il y a des corps qui résistent à l'air filtré, tandis que d'autres, tels que le lait, entrent en décomposition. L'air filtré sur le coton ne fait donc que perdre partiellement sa force inductive de putréfaction ou de fermentation.

« J'ai, à dessein, résumé avec détails ces travaux très judicieux, parce qu'ils donnent l'expression exacte des difficultés, qui, à la date de 1859, devaient assiéger tout esprit impartial, libre d'idées préconçues, et désireux de se former une opinion dûment motivée sur cette grave question des générations spontanées. On peut affirmer qu'à cette date tous ceux qui la croyaient résolue en connaissaient mal l'histoire.

« Spallanzani n'avait pas triomphé des objections de Needham, et MM. Schwann, Schultze et Schrœder n'avaient fait que démontrer l'existence dans l'air atmosphérique d'un principe inconnu qui était la condition de la vie dans

les infusions. Ceux qui affirmaient que ce principe n'était autre chose que des germes, n'avaient pas plus de preuves à l'appui de leur opinion, que ceux qui pensaient que cela pouvait être un gaz, un fluide, des miasmes, etc., et qui, par conséquent, inclinaient à croire aux générations spontanées. Les conclusions de MM. Schwann et Schrœder ne peuvent à cet égard ne laisser aucun doute dans l'esprit du lecteur. Les termes mêmes de ces conclusions provoquaient au doute, et servaient la doctrine des générations spontanées. Et puis, les expériences de MM. Schwann, Schultze et Schrœder ne réussissaient que pour certains liquides. Bien plus, elles échouaient presque constamment et pour tous les liquides, comme je le dirai bientôt, lorsqu'on les pratiquait sur la cuve à mercure, sans que personne connût le motif de cet insuccès, ou pût y démêler quelque cause d'erreur.

« Aussi lorsque, postérieurement aux travaux dont je viens de parler, un habile naturaliste de Rouen, M. Pouchet, membre correspondant de l'Académie des sciences, vint annoncer à l'Académie les résultats sur lesquels il croyait pouvoir asseoir d'une manière définitive les principes de l'hétérogénie, personne ne sut indiquer la véritable cause d'erreur de ses expériences, et bientôt l'Académie, comprenant tout ce qui restait encore à faire, proposa pour sujet de prix la question suivante :

Essayer par des expériences bien faites, de jeter un jour nouveau sur la question des générations spontanées.

« La question paraissait alors si obscure, que M. Biot, dont la bienveillance n'a jamais fait défaut à mes études, me voyait avec peine engagé dans ces recherches, et réclamait de ma déférence à ses conseils, l'acceptation d'une limite de temps, au delà de laquelle j'abandonnerais ce sujet, si je n'étais pas maître des difficultés qui m'arrêtaient. M. Dumas, dont la bienveillance a souvent conspiré en ce qui me touche avec celle de M. Biot, me disait à la même époque: « Je ne conseillerais à personne de rester trop longtemps dans ce sujet ».

« Quel besoin avais-je de m'y attacher ?

« Les chimistes ont découvert depuis vingt ans un ensemble de phénomènes vraiment extraordinaires, désignés sous le nom générique de *fermentation*. Tous exigent le concours de deux matières ; l'une dite *fermentescible*, telle que le sucre ; l'autre *azotée*, qui est toujours une substance albuminoïde. Or voici la théorie qui était universellement admise : les matières albuminoïdes éprouvent, lorsqu'elles ont été exposées au contact de l'air, une altération, une oxydation particulière, de nature inconnue, qui leur donne le caractère *ferment*, c'est-à-dire la propriété d'agir ensuite, par leur contact, sur les substances fermentescibles.

« Il y avait bien un ferment, le plus ancien, le plus remarquable de tous, que l'on savait être organisé : la levûre de bière. Mais comme dans toutes les fermentations de découverte plus moderne que la connaissance du fait de l'organisation de la levûre de bière (1836), on n'avait pu reconnaître l'existence d'êtres organisés, même en les y recherchant avec soin, les physiologistes avaient abandonné peu à peu, plusieurs bien à regret, l'hypothèse de M. Cagniard de Latour, d'une relation probable entre l'organisation de ce ferment et sa propriété

d'être ferment, et l'on appliquait à la levûre de bière la théorie générale en disant : « Ce n'est pas parce qu'elle est organisée, que la levûre de bière est active, « c'est parce qu'elle a été au contact de l'air. C'est la portion morte de la levûre, « celle qui a vécu et qui est en voie d'altération qui agit sur le sucre ».

« Mes études me conduisaient à des conclusions entièrement différentes. Je trouvais que toutes les fermentations proprement dites, visqueuse, lactique, butyrique, la fermentation de l'acide tartrique, de l'urée... étaient toujours corrélatives de la présence et de la multiplication d'êtres organisés. Et, loin que l'organisation de la levûre de bière fût une chose gênante pour la théorie de la fermentation, c'était par là, au contraire, qu'elle rentrait dans la loi commune, et qu'elle était le type de tous les ferments proprement dits. Selon moi, les matières albuminoïdes n'étaient jamais des ferments, mais l'aliment des ferments. Les vrais ferments étaient des êtres organisés.

« Cela posé, les ferments prennent naissance, on le savait, par le fait du contact des matières albuminoïdes et du gaz oxygène. Dès lors, de deux choses l'une, me disais-je : les ferments de fermentation proprement dites étant organisés, si l'oxygène seul, en tant qu'oxygène, leur donne naissance, par son contact avec les matières azotées, ces ferments sont des générations spontanées ; si ces ferments ne sont pas des êtres spontanés, ce n'est pas en tant qu'oxygène seul que ce gaz intervient dans leur formation, mais comme excitant d'un germe apporté en même temps que lui, ou existant dans les matières azotées ou fermentescibles. Au point où je me trouvais de mes études sur les fermentations, je devais donc me former une opinion sur la question des générations spontanées. J'y rencontrerais peut-être une arme puissante en faveur de mes idées sur les fermentations proprement dites...

« C'est ainsi que je fus conduit à m'occuper d'un sujet qui, jusque-là, n'avait exercé que la sagacité des naturalistes. »

De 1859 à 1862, M. Pasteur fit connaître ses recherches mémorables, qui sont venues jeter une vive lumière sur les causes de la *génération* dite *spontanée*, l'existence des organismes de l'air, les phénomènes de fermentation, etc.

Dans son Mémoire fondamental (1862), M. Pasteur établit :

1° Que l'air transporte avec lui une foule de corpuscules, les uns minéraux, les autres organiques et organisés. A ces derniers sont dus les phénomènes de fermentation, de putréfaction et de moisissure. Il suffit de faire circuler l'air à travers un tube porté au rouge ou de le filtrer sur un tampon de coton ordinaire, pour qu'il perde la propriété de communiquer aux liquides putrescibles ou fermentescibles, préalablement stérilisés par la chaleur, la propriété de se putréfier ou de fermenter.

2° Ces organismes de l'atmosphère peuvent être recueillis, observés, ensemencés et cultivés. A cet effet, M. Pasteur fait passer sur une bourre de coton-poudre stérilisée une certaine quantité d'air ambiant, puis il reprend la bourre par de l'alcool éthéré. Celui-ci dissout le fulmi-coton, tandis que les organismes tombent au fond de la liqueur. On peut les isoler, les recueillir sur une lame de microscope, les examiner et les compter. Pour les cultiver, M. Pasteur lave, avec de l'eau stérilisée, la bourre de coton-poudre qui a servi à filtrer l'air ; les

petits organismes qu'elle avait arrêtés au passage s'en détachent et ensemencent cette eau. Portés dans des *bouillons de culture* stérilisés à chaud et propres à revivifier les microbes ou les moisissures, ces germes se développent bientôt et deviennent apparents, comme lorsque la main du semeur ayant jeté la semence dans le champ, chaque grain germe, lève et fructifie. Ce n'était donc pas à la destruction par la chaleur des *molécules organiques* de Buffon ou bien à la disparition de la *force végétative* de Needham que ces liquides putrescibles ou fermentescibles devaient de ne fermenter point ; la présence ou l'absence de l'oxygène de l'air était même indifférente. Une seule chose manquait à ces milieux stériles, la bactérie, mécaniquement arrêtée par le filtre de coton.

3° L'illustre chimiste démontre enfin que l'air des lieux élevés, des pics montagneux, des caves profondes, des chambres closes, où l'air n'a pas été agité depuis longtemps, est généralement impropre à faire fermenter par son contact ou à ensemencer les liquides les plus fermentescibles et les plus altérables ; en un mot, que les microbes qui pullulent dans les couches inférieures de l'atmosphère, tombent ou disparaissent peu à peu comme le font les poussières minérales. Nouvelle preuve que ce n'est ni la prétendue altérabilité spontanée des liqueurs, ni la présence de l'oxygène de l'air, ni l'hypothèse de miasmes gazeux, qui peuvent expliquer la putrescibilité, la fermentation, et encore moins la génération spontanée des êtres vivants (Gautier).

« Par ces expériences, dit M. Gautier, M. Pasteur démontre ainsi, de la manière la plus concluante, l'inanité des hypothèses de Berzélius et de Liebig sur les causes des fermentations. A la *rêverie de l'organisation de la levûre de bière*, comme s'exprime Berzélius, le savant suédois avait voulu substituer l'hypothèse de la *force de contact* ou force *catalytique*, et, rajeunissant sous une autre forme la pensée de Stahl, de Gay-Lussac, de Berzélius lui-même, Liebig et Gerhardt après lui avaient admis qu'on doit regarder comme ferment tout corps protéique apte à transmettre son mouvement de décomposition aux milieux sucrés ou albuminoïdes essentiellement altérables, pensaient-ils. On vient de voir comment M. Pasteur a démontré l'erreur de ces deux célèbres théories. »

Voici, d'après M. Gautier, les corpuscules et les microbes observés dans l'air :

Les corpuscules de l'air se composent : 1° de *corpuscules minéraux ou organiques inertes et non vivants ;* 2° de *spores et moisissures ;* 3° de *bactéries*.

Les *corps minéraux* ou *organiques non vivants* sont des grains d'amidon, des pollens gorgés de sucs et de granulations, des zoospores d'algues ; des poils, plumes, cellules épidermiques, bractées végétales, débris de diatomées ; d'innombrables poussières minérales, des globules de fer météorique, etc.

Parmi les *corps aérobies*, capables de se reproduire, appartenant à la classe des *moisissures* ou *analogues*, il faut citer les zygospores, aptes à germer en donnant des moisissures, les algues, les lichens ; des *végétaux complets*, généralement unicellulaires, algues vertes, conidies, levûres, débris de confervoïdes, diatomées, etc.

Parmi les *corps anaérobies* appartenant à la classe des *bactéridies* ou *schyzophytes*, il faut distinguer : 1° les *micrococcus* ou *sphérobactéries*, cellules globuleuses privées de mouvements spontanés, de 5 à 30 dix-millièmes de millimètre de dia-

mètre ; les *diplococcus*, en forme de 8 ; les *streptococcus*, ou coccus en chapelets ; 2° les *bactériums*, bâtonnets courts, mobiles, isolés ou réunis par deux, trois, rarement par quatre, et dépourvus de noyaux. Leurs mouvements, lents ou vifs, ont lieu en lignes droites, courbes, brisées, ondulantes, héliçoïdales, etc. ; 3° les *bacilles* ou *bactéridies*, filaments rigides, mobiles ou immobiles, d'une largeur de 2 à 3 millièmes de millimètre de diamètre ; ils sont quelquefois rameux et formés d'articles, et contiennent généralement des noyaux ; quelques-uns ont la forme de bacilles en virgule, gros et courts, à colonies blanches ou jaunes ; 4° enfin les *vibrions* et les *microbes spiralés* ; les premiers progressent dans les infusions à la manière des anguilles ; les microbes spiralés ou spirilles sont formés de filaments non extensibles, contournés en hélices de longueurs variables.

« Les moisissures, ajoute M. Gautier, pullulent à la surface du sol ; leurs spores sont emportées par les vents qui les disséminent.

« Les bactéridies se reproduisent avec une merveilleuse rapidité dans les infusions neutres ou alcalines. Les déjections animales, les urines, les milieux putrescibles, fournissent les conditions favorables à leur rapide développement. Dans les temps secs, elles sont transportées par les vents à l'état de poussières ; elles semblent disparaître avec les pluies et retourner au sol. MM. Miquel et Schültzenberger ont établi que les terres mouillées ou humides les plus riches en bactéries, telles que celles des cimetières, fournissent toujours, lorsque la pression barométrique baisse, des gaz et émanations qui sont absolument privés de germes.

« A ces bactéries du sol est dévolue une perpétuelle activité. Elles oxydent, nitrifient, dissolvent, détruisent, purifient, disséminent et transforment en matières minérales et en gaz les substances organiques qui, sans elles, finiraient par encombrer la terre où nous vivons.

« L'action absorbante de la mer qui engloutit tous les microbes, et des vents des hautes régions qui nous apportent un air purifié et riche en ozone, sont les deux grands mécanismes de l'incessante purification de l'atmosphère terrestre. »

Ainsi, nous sommes en contact perpétuel avec les matières en suspension dans l'air, et une partie d'entre elles est la base de toute une classe de désordres dont la plupart sont mortels pour l'homme. Les organismes errants sont répandus partout avec abondance, mais plus particulièrement à l'intérieur des grandes villes, des hôpitaux, c'est-à-dire dans les lieux où les maladies sont plus meurtrières et plus nombreuses ; aussi devient-il tous les jours de plus en plus certain que les maladies infectieuses sont dues aux funestes effets des microbes sur la santé. Certaines opérations chirurgicales sont presque toujours mortelles lorsqu'elles sont faites au milieu de l'air impur des salles remplies de malades, ou même de l'atmosphère d'une grande ville, telle est, par exemple, l'*opération césarienne*. Ne faut-il pas conclure que les maladies infectieuses ont pour cause les microbes disséminés dans l'air, lorsque l'examen microscopique démontre avec rigueur que la mortalité est plus grande là où ils abondent que là où ils sont plus rares.

Autrefois on croyait à la spontanéité des maladies infectieuses, on s'imaginait que l'organisme humain portait en soi le germe d'un grand nombre de ces maladies, qui s'y développaient dans certaines conditions.

M. Pasteur a réfuté victorieusement cette théorie ; la variole, la vaccine, la rougeole, etc., ne se développent pas spontanément dans l'organisme, elles viennent du dehors et pénètrent dans le sang et dans la lymphe par la muqueuse des voies aériennes, etc.

Il est bien évident qu'il faut tenir compte de la question de terrain, des conditions d'infériorité, d'inégale résistance, de l'acclimatement, du manque d'hygiène, etc., qui prédisposent certains individus à être atteints plus facilement que d'autres par les germes morbides avec lesquels ils se trouvent en contact. Mais il n'en est pas moins vrai que la cause déterminante de la maladie vient du dehors, et que la question du terrain n'est que secondaire.

La théorie microbienne a une portée immense au point de vue de la thérapeutique ; elle tend à substituer aux curatifs, si souvent impuissants, les moyens préventifs de l'hygiène.

Cette théorie a eu en chirurgie les influences les plus salutaires; avant les pansements antiseptiques, les opérés étaient voués souvent à une mort presque certaine. Aujourd'hui on met à l'abri des germes les parties des tissus mises à nu par l'instrument, ou au moins on détruit les germes aussitôt leur arrivée, s'ils viennent au contact de la blessure.

Dans ce but, on a recours à l'acide phénique, au thymol, au bichlorure de mercure, à l'iode, etc., corps chimiques dont le pouvoir désinfectant est à peu près nul sur les produits résultant du phénomène de la putréfaction, mais qui ont une action particulièrement funeste sur les microbes, dont ils suspendent la multiplication et qu'ils ramènent avec leurs germes à l'état de molécules inertes.

C'est ainsi que la chirurgie moderne parvient à arracher à la mort un nombre considérable de malades, qui eussent infailliblement succombés avant les découvertes bactériologiques.

La théorie des germes a fait recommander par les hygiénistes le percement de voies larges et aérées, l'aération des quartiers malsains, le parfait fonctionnement des égoûts, l'arrosage des rues de façon à empêcher la diffusion des microbes par le vent, etc.

Et n'est-ce pas encore cette théorie microbienne qui a conduit M. Pasteur à la découverte d'abord de l'atténuation des virus, et ensuite à la vaccination contre la rage. Bien que le microbe de la rage n'ait pas été reconnu d'une façon absolument certaine, ni isolé, ni cultivé, cet illustre savant n'en a pas moins trouvé le moyen d'atténuer son virus, et a rendu ainsi à l'humanité, non seulement l'immense service de guérir une maladie réputée incurable, mais encore d'ouvrir une voie féconde qui mènera à de nouvelles découvertes.

PROTOXYDE D'AZOTE

Le protoxyde d'azote a été découvert, en 1774, par Priestley, qui l'obtint en soumettant le bioxyde d'azote à l'action de corps oxydables, tels que le sulfure de potassium, la limaille de fer humide, les sulfites, etc. Priestley lui donna le nom de *gaz nitreux déphlogistiqué*, mais il ne put reconnaître sa nature intime, ni le différencier de l'oxygène.

Priestley remplit une fiole de clous, puis y versa du mercure ; il déplaca alors le mercure avec du bioxyde d'azote, et abandonna pendant longtemps la fiole dont l'orifice était plongé dans la cuve à mercure. « Il se passa, dit-il, un changement très remarquable et très inattendu dans l'air nitreux, qui dans la continuation de l'expérience fut transformé en une espèce d'air ayant des propriétés que, dans le temps où j'ai publié mes premières observations, je n'aurais pas hésité à regarder comme impossibles ; c'est un air dans lequel une chandelle brûle tout à fait librement et naturellement, et qui cependant est nuisible au plus haut degré, car les animaux meurent à l'instant où on les y expose......

« Il n'est pas moins extraordinaire qu'un plus long séjour de l'air nitreux dans la même exposition lui donne la vertu, non seulement d'entretenir une chandelle allumée, mais encore d'en augmenter la flamme, d'une *autre flamme* qui s'étend de tous côtés à une égale distance de celle de la chandelle, et qu'on peut même en distinguer assez clairement, quoiqu'elle lui soit contiguë. J'ai vu quelquefois la flamme de la chandelle, dans cette occasion, deux fois et même jusqu'à cinq ou six fois aussi grande qu'elle l'est naturellement, sans cependant qu'il se passe rien de semblable à une *explosion*, telle que celle qu'on observe lorsqu'on met le feu à l'air inflammable le plus faible.......

« L'eau qui a absorbé cet air nitreux exposé au fer est d'un vert remarquable, et la fiole qui le contient se teint si profondément de cette couleur, que je crois impossible de la lui enlever. Si l'on transvase cette eau dans un autre vaisseau, elle dépose bientôt une quantité considérable de matière qui, lorsqu'elle est sèche, paraît n'être autre chose que la terre ou l'ocre du fer ; d'où il est évident que l'acide de l'air nitreux dissout le fer, pendant que le phlogistique mis en liberté diminue l'air nitreux comme dans le procédé de la limaille de fer et du soufre.

« D'après cette idée, à la place du fer, j'introduisis un pot contenant du *foie de soufre*, dans une jarre d'air nitreux, et je trouvai sur le champ que ce que j'avais fait auparavant en six semaines ou deux mois au moyen du fer, je pouvais le faire dans moins de 24 heures par le foie de soufre (sans doute parce qu'il laisse échapper plus librement son phlogistique), surtout lorsque le procédé était tenu chaudement.....

« Ce qu'il y a de remarquable encore, c'est que quoique la diminution de l'air nitreux par la limaille de fer et le soufre ressemble beaucoup à la diminution de ce même air par le fer seul ou par le foie de soufre, cependant la limaille et le soufre ne le portent jamais à cet étal où il entretient la flamme d'une chandelle ».

En 1793, les chimistes hollandais (Deiman et ses associés) examinèrent le protoxyde d'azote, et reconnurent que ce gaz est formé d'azote et d'oxygène.

Davy, en 1800, fit une étude complète du protoxyde d'azote ; il le préparait par la décomposition de l'azotate d'ammoniaque. Il en fit l'analyse en brûlant, au moyen d'une lentille, du charbon dans un vase contenant du protoxyde d'azote, et trouva ainsi qu'il était formé de :

Oxygène. . .	37
Azote	63
	100

Cependant il n'ajouta rien d'important à l'histoire de ce gaz, sauf en ce qui concerne ses propriétés physiologiques. Il l'obtenait par un procédé inconnu de Priestley ; mais ce procédé appartenait à Berthollet, qui l'avait décrit dans son mémoire sur l'analyse de l'ammoniaque. (Mémoire de l'Académie, 1785).

Gay-Lussac et Thénard (1811), en faisant brûler du sodium dans du protoxyde d'azote, trouvèrent que 100 volumes de gaz sont composés de :

Azote	100	condensés en 100 volumes
Oxygène. . .	50	

Propriétés physiologiques. — En 1799, Davy était attaché à l'Institution pneumatique du docteur Beddoes à Clifton ; son contact avec celui-ci lui imposait l'obligation de s'occuper plus particulièrement de l'action des gaz sur l'économie animale. D'après le Dr Mitchell, le protoxyde d'azote était le principe immédiat de la contagion, et produisait les plus terribles effets si on le respirait même en quantité minime ou si on l'appliquait seulement sur la peau. C'est dans le but de vérifier les assertions du Dr Mitchell que Davy résolut d'essayer sur lui-même les effets de ce gaz.

« Les premières expériences, dit Hœfer, furent faites avec du gaz impur ou mêlé d'air ; elles ne donnèrent pas de résultats concluants. Davy résolut alors, le 12 avril 1799, de respirer le protoxyde d'azote pur. Nous notons cette date parce que le jeune chimiste, plein d'avenir, s'exposait à une mort certaine, pour peu que la théorie signalée fût vraie. Cependant il ne songea pas même à faire valoir son courage. « L'hypothèse du docteur Mitchell, dit-il, ne me troublait nulle- « ment ; je m'attendais à des effets pénibles, mais j'avais lieu de croire que l'ins- « piration d'un gaz qui en apparence n'a aucune action sur le corps puisse détruire « ou gravement endommager le principe de la vie ». Le gaz passa dans les bronches sans irriter la glotte, et ne produisit aucun sentiment de malaise dans les poumons.

« Cette première expérience, faite en une seule inspiration, engagea Davy à en tenter d'autres. Le 16 avril suivant, il respira le même gaz pendant une demi-heure ; il éprouva un peu de vertige, bientôt suivi d'un sentiment de bien-être particulier. Le lendemain, il recommença l'expérience. Il aspira pendant plus longtemps le gaz par la bouche, en fermant les narines et après avoir expiré l'air des poumons. « Au bout de trente secondes, j'éprouvai, dit-il, comme une « douce compression de tous les muscles, accompagnée d'une sensation extrême- « ment agréable, surtout dans la poitrine et dans les membres. Tous les objets pa-

« raissaient osciller autour de moi et l'ouïe devint plus fine. Dans les dernières « inspirations, les sensation augmentèrent et finirent par se changer en une irré- « sistible tendance au mouvement. Je ne me rappelle que vaguement ce qui se « passa ensuite ; mes mouvements devaient être désordonnés et violents ». Cette expérience, qui dura plus d'une minute, est remarquable en ce qu'elle détermina une espèce de danse de St-Guy.

« Davy continua ainsi, pendant plusieurs mois, à essayer sur lui-même l'action du protoxyde d'azote, qui reçut depuis lors le nom de *gaz hilarant*. Il varia ses expériences et finit par respirer ce gaz en se tenant enfermé dans une sorte de toile imperméable à l'air. Cette dernière expérience se fit en présence du docteur Kinglake, le 26 décembre 1799. Après avoir rappelé les sensations précédemment éprouvées, Davy ajoute :

« Bientôt je perdis tout rapport avec le monde extérieur ; des traces de visi- « bles images passaient devant mon esprit comme des éclairs, et se liaient avec « des mots de manière à produire des perceptions entièrement nouvelles. Je « créais des théories et je m'imaginais que je faisais des découvertes. Quand « M. Kinglake m'eut fait sortir de ce genre de demi-délire, l'indignation et le dé- « pit furent les premiers sentiments que j'éprouvais à la vue des personnes qui « m'entouraient. Mes émotions étaient celles d'un sublime enthousiaste. Pen- « dant une minute je me promenai dans la chambre, complètement indifférent « à tout ce que l'on me disait. Après avoir recouvré mon état normal, je me « sentis entraîné à communiquer les découvertes que j'avais faites pendant mon « expérience. Je fis des efforts pour rappeler mes idées : elles étaient d'abord « faibles et indistinctes ; puis elles se firent soudain jour par cette exclamation « prononcée solennellement, avec le ton d'un inspiré qui a une foi absolue en ses « paroles : « Rien n'existe que la pensée ; l'univers se compose d'impressions, « d'idées, de plaisirs et de peines ».

« Ces expériences eurent un immense retentissement. On s'en exagéra d'abord la portée : les plus enthousiastes voyaient déjà dans l'emploi du gaz hilarant un moyen de varier les jouissances de la vie. Le nom de Davy devint bientôt populaire sur le continent : chacun voulait respirer le gaz auquel on attribuait le pouvoir magique de mettre les uns dans une extase délicieuse, et d'asphyxier les autres au milieu d'un rire inextinguible ».

Ajoutons à ce récit d'Hœfer les sensations éprouvées par Davy dans une autre expérience, et qu'il décrit ainsi : « Dès la première inspiration j'ai vidé la vessie qui contenait le gaz. Une saveur sucrée a, dans l'instant, rempli ma bouche et ma poitrine tout entière, qui se dilatait de bien-être. J'ai vidé mes poumons et je les ai remplis encore ; mais à la troisième reprise, les oreilles m'ont tinté et j'ai abandonné la vessie. Alors, sans perdre précisément connaissance, je suis demeuré un instant promenant les yeux dans une espèce d'engourdissement sourd ; puis, je me suis pris, sans y penser, d'éclats de rire, tels que je n'en ai faits de ma vie. Après quelques secondes, ce besoin de rire a cessé tout d'un coup, et je n'ai plus éprouvé le moidre symptôme. Ayant réitéré l'épreuve dans la même séance, je n'ai plus éprouvé le besoin de rire ».

C'est à la suite de cette expérience que Davy donna au protoxyde d'azote le nom de gaz hilarant.

Les expériences de Davy furent répétées en Suède par Berzélius, en Allemagne par Pfaff et Wurzer, en France par Proust, Vauquelin, Thénard et Orfila.

Voici comment Vauquelin et Fourcroy racontent les expériences qui eurent lieu chez ce dernier au mois de Messidor 1800 :

« Malgré les récits des Anglais sur les effets singuliers, et qu'on pourrait nommer exhilarants, du gaz oxyde d'azote dans la respiration, il restait à cet égard quelques doutes aux chimistes français, qui, dans des premiers essais, n'en avaient point été affectés de la même manière. Pour acquérir une connaissance précise de l'influence de ce gaz sur les hommes, MM. Pictet et Underwoldt, jeune peintre anglais très sensible à l'impression du gaz oxyde d'azote, se rendirent chez M. Fourcroy, le... messidor an 10, où cette expérience fut faite dans un jardin en plein air, en présence d'une assemblée assez nombreuse, et toute intéressée au succès de ce fait de physique. Après qu'on eut préparé une grande quantité de gaz, par la méthode de M. Davy, M. Underwoldt en prit plein une grande vessie, de la contenance de huit litres, qu'il respira à l'aide d'un gros tuyau de verre, qui établissait une communication facile entre la vessie et sa poitrine. Lorsqu'il en eut respiré pendant environ une demi-minute, il jeta la vessie, et commença à éprouver, dans tous ses membres, des convulsions très vives, qui augmentaient d'une manière effrayante, et pour qu'il ne tombât pas, M. Pictet le tenait par dessous les bras. Lorsque ces mouvements commencèrent à diminuer, il fut abandonné à lui-même ; alors il se leva de dessus sa chaise, fit quelques pirouettes, et alla se précipiter sur le gazon avec une vitesse extrême, la tête la première, à cinq ou six pas de là, où il continua de faire plusieurs mouvements convulsifs très violents.

« Tous ceux qui n'avaient point encore été témoins de ces effets furent singulièrement effrayés, et conçurent de vives craintes sur l'état de M. Underwoldt, en voyant la pâleur livide de sa figure, la décomposition des traits de sa physionomie, les convulsions violentes horribles, et les mouvements rapides et surnaturels dont tout son corps était agité. Et certes, si l'on n'eut été prévenu d'avance, d'après le propre aveu de M. Underwoldt, que tous ces phénomènes étaient le signe de la jouissance la plus délicieuse, on aurait cru qu'il eût été en proie aux douleurs les plus cuisantes.

« Quelques secondes après que M. Underwoldt fut couché par terre, il se releva fort gai, très dispos, et en assurant tout le monde qui l'interrogeait, qu'il avait éprouvé les sensations les plus vives et les plus douces.

« L'état de repos et de tranquillité qui succéda avec tant de rapidité, chez M. Underwoldt, aux agitations les plus fortes, fit soupçonner à quelques personnes, qu'une partie au moins de ces effets pouvait être simulée.

« Cette opinion prit chez eux une apparence de réalité lorsqu'ils virent que M. Thénard, très connu par son amour de la vérité, et M. Thierry, élève très distingué de M. Vauquelin, qui en respirèrent autant que M. Underwoldt, n'en éprouvèrent presqu'aucun effet, si ce n'est un léger trouble dans la vue, une couleur livide dans la figure, et une accélération dans le pouls.

« Cependant M. Vauquelin, qui avait examiné avec attention les mouvements dont M. Underwoldt avait été agité, pensait qu'ils étaient bien véritablement

dus à l'action du gaz, tant il lui paraissait difficile d'en produire de semblables par artifice.

« Mais le seul moyen qu'il eut de juger entre les uns et les autres, était de se soumettre lui-même à ses effets : en conséquence il prit plein une vessie du même gaz, et se mit à en respirer. Voici les phénomènes qui se manifestèrent à l'extérieur, et les effets qu'il ressentit intérieurement, ainsi qu'il l'a raconté après l'expérience.

« 1° Après trois ou quatre grandes inspiration, il sentit une gêne dans la poitrine et un étouffement qui ne lui permirent pas d'en respirer davantage, malgré l'envie qu'il en avait.

« 2° Presqu'aussitôt sa vue se troubla, son teint devint livide et son pouls s'accéléra.

« 3° Il éprouva dans la tête un bourdonnement qui croissait avec une si grande rapidité, qu'il lui semblait qu'on battait le tambour près de ses oreilles.

« 4° Ses forces l'abandonnèreni absolument ; il tomba de sa chaise, étendu par terre. Là, les yeux troubles et dirigés vers le ciel, il ne pouvait parler, respirer ni faire aucun mouvement. Il éprouvait en même temps une défaillance, un malaise, comme lorsqu'on est près de perdre connaissance. Il conservait cependant la faculté d'entendre ce que l'on disait autour de lui ; ce qui le jeta dans une grande inquiétude, suivant ce qu'il dit après que la parole lui fut revenue, parce que quelques personnes, effrayées de son état, demandaient qu'on le relevât, et qu'on lui donnât du secours, tandis que M. Pictet et ceux qui avaient la même opinion que lui, persuadés que M. Vauquelin était dans la plus douce des jouissances, défendaient de le toucher. Éprouvant donc un grand malaise, craignant de perdre entièrement connaissance, et même de périr, on doit croire qu'il désirait ardemment qu'on le tirât de cet état, et que les discours qu'il entendait sur son compte n'étaient pas très tranquillisants ; mais ne pouvant parler ni faire aucun signe pour manifester son désir, il fut abandonné à la nature, dans la persuasion où on était qu'il se trouvait bien.

« Après trois ou quatre minutes d'une immobitité parfaite, le jeu de la poitrine se rétablit, M. Vauquelin fit une grande inspiration, la parole lui revint, et au bout de quelques instants il put se lever. Il conserva, pendant plusieurs heures, un étonnement dans la tête, un tremblement dans les jambes, et le lendemain il rendit quelques filets de sang dans ses crachats, mais sans douleur.

« Il semble résulter de ces expériences, que le gaz oxyde d'azote produit véritablement des effets sur ceux qui le respirent ; que ces effets sont différents suivant le tempérament et la sensibilité des individus, que ceux éprouvés par MM. Thénard, Thierry et Vauquelin paraissent être fort analogues à un commencement d'asphyxie, et qu'il est vraisemblable que, si ce dernier avait pu en respirer davantage, ou s'il avait été plongé dans une atmosphère de ce gaz, il aurait indubitablement perdu connaissance, et peut être même péri s'il eût été sans secours.

« Nous sommes très portés à croire que c'est à un commencement d'asphyxie

qu'il faut attribuer même les sensations voluptueuses que plusieurs individus paraissent avoir éprouvées en Angleterre par la respiration du gaz oxyde d'azote, et cela nous paraît bien d'accord avec ce que l'on sait sur les personnes qui ont été soumises aux premiers effets de la strangulation, à ceux de l'air altéré par la combustion du charbon, par la fermentation du raisin, etc. ».

Par l'inspiration du protoxyde d'azote, Proust éprouva un trouble de la vision, de la diplopie, de l'anxiété; Orfila ressentit des sensations extrêmement pénibles.

Davy avait pressenti qu'on pourrait employer le protoxyde d'azote comme anesthésique; il a écrit en effet cette phrase : « Le protoxyde d'azote pur paraît jouir, entre autres propriétés, de celle de détruire la douleur. On pourrait l'employer avec avantage dans les opérations de chirurgie qui ne s'accompagnent pas d'une grande effusion de sang ». Mais les expériences faites sur d'autres personnes montrèrent que le protoxyde d'azote n'était pas si inoffensif que le prétendait Davy, et pouvait amener de graves accidents; aussi renonça-t-on à se servir de ce gaz comme anesthésique.

« Jusqu'en 1844, dit M. Girardin, le protoxyde d'azote resta dans l'oubli; à cette époque, Horace Wells, dentiste d'Hartford (Vermont), ayant assisté à une leçon de chimie où il était question des propriétés anesthésiques de ce gaz, eut l'idée de les utiliser pour l'extraction des dents.

« Sa première opération fut couronnée de succès, mais il échoua complètement à Boston en répétant son expérience devant un public nombreux. Malgré cet échec, il ne renonça point à de nouvelles tentatives, et, à plusieurs reprises, il se servit du protoxyde d'azote pour obtenir l'insensibilité dans des opérations chirurgicales. La fortune ne lui fut cependant pas favorable; après avoir lutté pendant longtemps contre des plagiaires qui lui disputaient l'honneur de sa découverte, Wells, rendu fou par l'insuccès de ses revendications, se donna la mort en s'ouvrant les veines dans un bain.

« Après la mort de Wells le protoxyde d'azote fut complètement abandonné en présence des résultats que donnaient le chloroforme et l'éther, dont on venait de découvrir les propriétés anesthésiques. Ce ne fut qu'en 1863 que le protoxyde d'azote remplaça définitivement en Amérique les autres agents anesthésiques dans la pratique de l'art dentaire; à partir de cette époque, son usage s'est répandu non seulement en Amérique, mais encore en Europe pour les opérations de courte durée ».

Hermann, Jolyet, Blanche et d'autres expérimentateurs ont établi que le protoxyde d'azote respiré pur ne peut entretenir la vie, comme on l'avait cru jusqu'alors; c'est un gaz asphyxiant qui amène la mort en produisant tous les signes généraux de l'asphyxie par strangulation ou par respiration de gaz inertes, et à peu près dans le même temps.

Si on mélange ce gaz avec de l'air il n'asphyxie pas, mais il ne procure pas non plus l'anesthésie; pour que l'insensibilité se produise, il faut que le sang soit privé d'oxygène. L'anesthésie ne commence à se manifester que lorsque le sang artériel ne contient plus que 2 à 3 pour 100 d'oxygène; le sang artériel est alors très noir et contient 30 à 40 pour 100 de protoxyde d'azote. Le gaz, mis

en présence du sang n'est pas décomposé en ses éléments, oxygène et azote ; il se comporte à l'égard du sang comme un gaz indifférent et se dissout simplement dans le plasma sanguin.

Jusqu'aux travaux de Paul Bert, on ne pouvait obtenir avec ce gaz que des anesthésies de courte durée. La grande difficulté était d'obtenir l'anesthésie prolongée et de se mettre à l'abri de toute menace d'asphyxie ; le problème était difficile à résoudre, car le protoxyde d'azote mélangé d'air n'amène pas l'insensibilité lorsqu'il est administré dans les conditions ordinaires. Paul Bert a résolu cette difficulté, et a pu obtenir l'anesthésie indéfiniment prolongée, en évitant tout danger d'asphyxie.

« L'expérience m'a montré, dit-il, que chez un animal qui respire le protoxyde d'azote pur, lorsque l'anesthésie arrive, 100 volume de sang artériel renferment 45 volumes de protoxyde d'azote. Si donc on fait pénétrer dans le sang 45 volumes de protoxyde d'azote pour 100 volumes de sang, on obtiendra certainement l'anesthésie.

« D'autre part, si l'on a dans un sac, à la pression ordinaire, du protoxyde d'azote pur, le gaz est à la tension 100. Mais si ce sac est enfermé dans une cloche à la pression de deux atmosphères, la tension du gaz sera 200. Et si ce sac, au lieu de renfermer 100 pour 100 de protoxyde d'azote, c'est-à-dire ce gaz à l'état de pureté parfaite, n'en renferme que 50 par 100, dans la cloche la tension de ces 50 pour 100 de protoxyde d'azote sera juste égale à 100, c'est-à-dire que la quantité de protoxyde d'azote sera exactement celle qui est nécessaire pour amener l'anesthésie.

« Les autres 50 pour 100 pourront donc être occupés par un autre gaz propre à entretenir la vie, par l'oxygène, et il sera dès lors possible de pratiquer des opérations de longue durée... Le problème est donc résolu. Grâce à la pression on pourra amener à la tension 100 le protoxyde d'azote que contient un mélange donné de ce gaz et d'oxygène, et on pourra de la sorte produire l'anesthésie sans craindre l'asphyxie. »

Mais pour faire usage du protoxyde d'azote, suivant la méthode de Paul Bert, il faut une cloche de 30 mètres cubes de capacité environ dans laquelle entrent le chirurgien, ses aides et le malade ; on injecte alors l'air au moyen d'une pompe jusqu'à ce que la pression à l'intérieur de la cloche atteigne 2 atmosphères. On applique ensuite sur la figure du malade un masque en caoutchouc communiquant par un tube avec un gazomètre renfermant un mélange de protoxyde d'azote et d'air comprimé à 2 atmosphères. L'anesthésie se produit au bout de quelques secondes, et l'opération chirurgicale peut être faite sans que le malade éprouve la moindre douleur.

Jusqu'à présent cette méthode, qui présente de grands avantages, ne s'est pas généralisée, précisément à cause de l'appareil qu'elle exige pour être appliquée.

L'emploi de ce gaz comme anesthésique présente, d'après Paul Bert, les avantages suivants :

Il n'y a pas à redouter la période d'excitation si pénible et si dangereuse avec le chloroforme et l'éther. La quantité de protoxyde d'azote et d'oxygène que

l'on fait respirer au malade restant la même pendant toute la durée de l'opération, le chirurgien n'a pas à redouter l'asphyxie. On peut rendre au malade immédiatement la sensibilité, même après 26 minutes d'anesthésie ; ce fait ne se produit pas avec le chloroforme ; cela tient à ce que le protoxyde d'azote ne contracte pas, comme lui, de combinaison chimique avec le sang. Il se dissout simplement dans le plasma sanguin, et il s'échappe dès que l'air respiré ne renferme plus de protoxyde d'azote. On n'a pas à redouter les vomissements et les malaises qui se produisent souvent lorsqu'on emploie le chloroforme ou l'éther.

BIOXYDE D'AZOTE

Le bioxyde d'azote fut obtenu pour la première fois par Mayow.

« Placez, dit-il, un petit bâton en travers dans la partie la plus large d'une cucurbite renversée, de manière qu'appuyé par ses deux bouts sur les parois du vase, il y soit solidement retenu ; suspendez, à l'aide d'un crochet en fer, à ce petit bâton, un vase de terre vernissé en dedans, de la contenance de 4 onces de liqueur environ, et à moitié rempli d'esprit de nitre ; élevez au-dessus de ce vase quelques morceaux de fer ramassés en un paquet, à l'aide d'une corde roulée sur ce bâton, et assez longue pour que son extrémité prolongée au dehors de la cucurbite puisse être facilement saisie ; plongez l'orifice de la cucurbite dans un vase plein d'eau jusqu'à environ cinq travers de doigt, de sorte que l'eau élevée dans la cucurbite atteigne la hauteur de l'eau extérieure, ce qui se pratique facilement avec le siphon ; enlevez de l'eau extérieure jusqu'à ce que celle de la cucurbite soit de trois doigts environ au-dessus d'elle ; lorsque cet appareil est bien refroidi et a perdu la chaleur que les mains lui ont communiquée, on marque avec un papier collé, la hauteur de l'eau de la cucurbite ; alors à l'aide du fil extérieur, on descend le fer dans l'esprit de nitre ; il s'excite un violent mouvement, et l'eau est aussitôt déprimée par la vapeur produite ; lorsque l'eau a été abaissée de trois doigts, on enlève le fer de l'acide, on voit le liquide remonter, et il s'élève bien au-dessus de sa première hauteur. Après une heure ou deux, elle occupe environ trois doigts de plus en élévation, qu'elle ne le faisait avant l'expérience, en sorte qu'elle déplace environ un quart de volume de l'air, et quelque temps qu'on lui donne, l'eau ne redescend plus à son premier niveau. On doit en conclure que l'air renfermée dans la cucurbite a été diminué du quart de son volume par l'effervescence du fer et de l'esprit de nitre. Après avoir masqué avec du papier blanc, la nouvelle hauteur de l'eau, lorsque les vapeurs sont bien condensées, et que l'eau ne remonte plus, on replonge de nouveau le fer dans l'esprit de nitre pour produire une nouvelle effervescence. L'eau s'abaisse encore, on retire le fer lorsqu'elle a descendu de cinq travers de doigt ; alors l'eau ne remonte ni aussi vite, ni aussi haut que la première fois ; dans celle-ci elle s'élève souvent à 6 doigts au-dessus de son niveau, et dans la seconde effervescence, quoique plus forte que la première, elle ne va guère au-delà de deux doigts. On peut recommencer cette opération une troisième fois, et on obtient un pareil résultat ».

Mayow avait obtenu dans cette opération le bioxyde d'azote. Hales recueillit ce gaz un peu plus tard. Il décrit ainsi cette expérience dans sa *Statique des végétaux* : « Le 6 avril, je versai un pouce cubique d'eau forte sur un pouce cubique de marcassite de Walton pulvérisée ; ce mélange fermenta violemment avec chaleur et fumée, et s'étendit dans un espace de 200 pouces cubiques ; peu après il se condensa et revint à son premier volume, et dans ce temps il absorba 85 pouces cubiques d'air. En versant sur le mélange autant d'eau qu'il y avait d'eau forte, la fermentation fut encore plus violente, et il se produisit 80 pouces cubiques d'air.

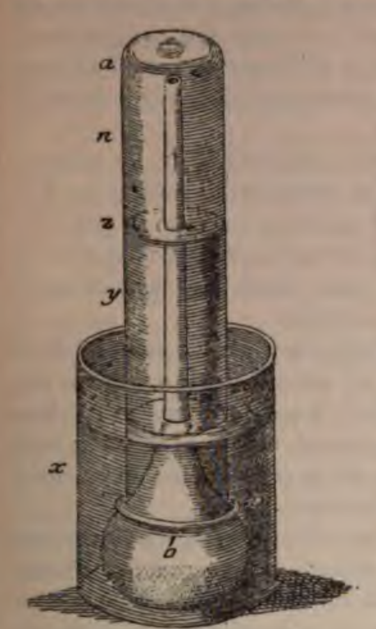


Fig. 41. — Appareil de Hales.

« J'ai observé que quand je laissais entrer du nouvel air dans le vaisseau de verre *ay*, les vapeurs sulfureuses qui s'élevaient du mélange de l'esprit de nitre et du minéral vitriolique de Walton, absorbaient ce nouvel air si vite que l'eau s'élevait à vue d'œil dans le verre *ay* ; je ne poursuivis pas alors cette expérience, mais je l'ai fait depuis.

« J'ai trouvé qu'après toute fermentation cessée, lorsque l'air *az* s'est éclairci, si l'on fait entrer du nouvel air dans le verre renversé *ay*, ces deux airs se combattent violemment ; de clairs et transparents qu'ils étaient, ils deviennent semblables à de la fumée trouble et rougeâtre, et pendant que cette agitation dure, il s'absorbe environ autant d'air qu'il en est entré ; et si, après que tout est devenu calme, et que l'air s'est éclairci, on laisse encore entrer du nouvel air, la même agitation arrive de nouveau, et il est absorbé de même ; cela arrive plusieurs fois de suite ; mais après chaque fois, j'observais que la quantité d'air absorbé diminuait, en sorte qu'après un très grand nombre de ces opérations, il ne s'en absorbait plus du tout. Ceci arrivait de même au bout de plusieurs semaines d'intervalle entre les opérations, pourvu qu'on ne laissât pas entrer une trop grande quantité de nouvel air à la fois. »

Hales constata que l'antimoine, l'acier, le mercure donnent, avec l'acide nitrique, un résultat semblable.

Mais ni Mayow ni Hales ne caractérisèrent ce gaz. Ce fut Priestley qui, en 1772, le considéra comme un gaz particulier ; il le désigna sous le nom d'*air nitreux*. C'est donc avec raison qu'on attribue la découverte du bioxyde d'azote à Priesley. « Dès la première fois, dit Priestley, que je lus l'excellent ouvrage du Dr Hales, je fus singulièrement frappé de l'expérience qu'il rapporte, dans laquelle l'air commun et l'air tiré des pyrites de Walton par l'esprit de nitre, formèrent un mélange rouge trouble, dans lequel une partie de l'air commun fut absorbée. Mais je n'espérais voir jamais ce phénomène remarquable, que je sup-

posais particulier à ce minéral. J'eus l'occasion d'en parler à M. Cavendish pendant que j'étais à Londres, au printemps de l'année 1772, et il me dit qu'il ne doutait pas que d'autres espèces de pyrites ou les métaux mêmes ne pussent réussir aussi bien, et que probablement la rougeur du mélange ne venait que de l'esprit de nitre. Cela m'encouragea à m'appliquer à cet objet. Comme je n'avais point de pyrites, je commençai par faire dissoudre différents métaux dans l'esprit de nitre; et ramassant l'air produit dans la dissolution, je trouvai aussitôt ce que je demandais, et beaucoup au-delà.

« Ayant commencé par la dissolution du laiton, le 4 juin 1772, je trouvai d'abord cette espèce remarquable d'air, dont le Dr Hales n'avait observé par hasard qu'un seul effet; il fit si peu attention à cet air, et on en a eu si peu connaissance depuis son temps, que je ne crois pas qu'on lui ait encore donné de nom. Je me trouvai par conséquent dans la nécessité absolue de donner moi-même un nom à cet air, malgré ma première résolution.

« Lorsque je commençai d'en parler et d'en écrire à mes amis, je m'avisai de le distinguer des autres espèces d'air par le nom d'*air nitreux*, parce que je ne l'avais obtenu que par le moyen de l'esprit de nitre; et quoique je ne puisse dire que je suis entièrement satisfait de cette dénomination, ni moi ni aucun de mes amis à qui je me suis adressé pour cela, n'avons pu en trouver une meilleure; en sorte qu'après tout, je suis obligé de m'en contenter.

« J'ai trouvé qu'on obtient aisément cette espèce d'air, du fer, du cuivre, du laiton, de l'étain, de l'argent, du mercure, du bismuth et du nickel par l'acide nitreux tout seul; et de l'or et du régule d'antimoine par l'eau régale. Les circonstances qui accompagnent la dissolution de chacun de ces métaux sont différentes; mais il est inutile de les rapporter en traitant des propriétés de l'*air* qui en résulte, puisque ces propriétés, autant que j'ai pu l'observer, sont exactement les mêmes, de quelque métal qu'on le tire.

« Une des propriétés les plus sensibles de cet *air* est la diminution considérable, accompagnée d'un couleur rouge trouble ou orangée foncée, et d'une grande chaleur, qu'il cause dans l'air commun avec lequel on le mêle; son odeur est aussi très forte et très remarquable, mais elle approche beaucoup de celle de l'esprit de nitre fumant.

« La diminution d'un mélange de cet air avec l'air commun, n'est pas une diminution égale des deux espèces, ce qui était tout ce que le Dr Hales avait observé, mais elle est environ d'un cinquième de l'air commun, et d'autant de l'air nitreux qu'il en faut pour produire cet effet; ce qui, comme je m'en suis assuré par beaucoup d'épreuves, est environ la moitié de la quantité primitive d'air commun; car si l'on ajoute une mesure d'air nitreux à deux mesures d'air commun, au bout de quelques minutes (qui suffisent pour que l'effervescence soit passée et que le mélange ait recouvré sa transparence) il manquera environ un neuvième des deux mesures primitives : et si les deux espèces d'air sont bien pures, la diminution continuera encore lentement, jusqu'à ce que, dans un jour ou deux, il y ait jusqu'à un cinquième de moins que de la quantité primitive de l'air commun. Je n'avais pas observé cette diminution ultérieure par un long séjour des deux airs ensemble, lorsque mes observations ont été publiées pour la première fois......

« Il est singulièrement remarquable que cette effervescence et cette diminution occasionnées par le mélange de l'air nitreux, soient particulières à l'air commun ou air propre à la respiration ; et autant que j'en puis juger d'après un grand nombre d'observations, ces effets sont proportionnés, sinon exactement, du moins à bien peu de chose près, à son degré de bonté pour cet usage ; de manière qu'on peut juger de la salubrité de l'air, par ce moyen, avec beaucoup plus d'exactitude qu'en le faisant respirer par des souris ou par tout autre animal.

« Il est à remarquer aussi que quelle que soit la cause qui ait rendu l'air incapable d'être respiré, la même épreuve est également applicable. Ainsi, il n'y a pas la moindre effervescence entre l'air nitreux et l'air fixe, ou l'air inflammable, ou toute autre espèce d'air diminué ; et comme la diminution s'étend depuis zéro jusqu'à plus d'un tiers du volume d'une quantité d'air, nous possédons par ce moyen une échelle prodigieusement étendue, par laquelle nous pouvons distinguer de très petits degrés de différence dans la bonté de l'air.

« Je n'ai pas fait grande attention à cet avantage, ne m'étant servi de cette pierre de touche que pour de grandes différences. Cependant, si je ne me suis trompé, j'ai trouvé une différence réelle entre l'air de mon laboratoire, après que plusieurs personnes y avaient passé quelque temps avec moi, et l'air du dehors de la maison. Il m'a paru aussi que de l'air qu'on m'avait envoyé du voisinage d'York, dans une fiole, n'était pas aussi bon que celui des environs de Leeds, c'est-à-dire qu'il ne fut pas tant diminué par un égal mélange d'air nitreux, toutes choses aussi égales d'ailleurs qu'elles pouvaient l'être. On pourrait peut-être distinguer par ce moyen quelques-uns des différents vents, ou l'air dans différents temps de l'année, etc., mais je ne l'ai pas encore essayé. »

Priestley, Fontana, et la plupart des chimistes de cette époque, regardaient l'air nitreux comme de l'acide nitrique surchargé de phlogistique.

Cavendish montra le premier que ce gaz est composé d'azote et d'oxygène. Davy, en 1802, fit l'analyse du bioxyde d'azote en faisant brûler dans ce gaz du charbon et du pyrophore de Homberg ; il trouva ainsi qu'il était formé de :

Oxygène	56
Azote	44
	100

Gay-Lussac et Thénard, en 1811, analysèrent ce gaz au moyen du potassium, et trouvèrent qu'il était composé de volumes égaux d'azote et d'oxygène sans condensation. Gay-Lussac reprit plus tard (1816) cette analyse. « Ayant chauffé, dit-il, 100 parties de gaz nitreux avec du sulfure de baryum dans une petite cloche courbe de verre, j'ai obtenu un résidu de 50,2 d'azote ; dans une seconde expérience, le résidu a été de 49,5, et dans une troisième, où j'avais substitué l'étain au sulfure, seulement de 48.8. La moyenne de ces trois résultats est 49,5, et comme elle diffère peu de 50, j'admettrai que le gaz nitreux est composé de volumes égaux d'azote et d'oxygène sans condensation ; car sa densité, calculée

d'après cette supposition, est rigoureusement d'accord avec celle que l'on trouve par l'expérience ».

ACIDE AZOTEUX.

Lorsque le nitre est chauffé au rouge, il abandonne une certaine quantité d'oxygène ; si l'opération est conduite avec les précautions convenables et arrêtée à temps, le sel restant est neutre. Mais l'acide qu'il contient n'est plus évidemment de l'acide azotique, puisque une partie de son oxygène s'est dégagé pendant l'opération. L'azotate de potasse s'est transformé, en effet, en azotite de potasse. Schéele est le premier qui, par cette expérience, établit une différence entre l'acide azotique et l'acide azoteux. Voici ce qu'il dit à ce sujet dans sa *Dissertation sur la manganèse*, publiée en 1774 : « Si l'on expose au feu une petite cornue de verre remplie de nitre, jusqu'à ce qu'il devienne rouge et fluide, et qu'on la tienne une demi-heure à ce degré de chaleur, on trouve, après le refroidissement, qu'il a pris du phlogistique, puisqu'en le pilant avec du tamarin, il répand une vive odeur d'eau-forte, et qu'il devient humide à l'air, quoiqu'on ne puisse pas y trouver un atome d'alcali libre. »

Bergman, dans son *Traité des affinités chimiques*, s'exprime à peu près dans les mêmes termes : « Le nitre, dit-il, poussé au feu d'une manière convenable, pendant une heure ou deux, reste neutre à la vérité, d'où l'on peut conclure qu'il a conservé tout son acide; mais il est tellement affaibli par le phlogistique, qu'il peut être chassé par le vinaigre. »

Priestley remarqua les différentes colorations prises par l'acide azotique sous l'influence du bioxyde d'azote. Après avoir rempli d'acide azotique concentré, d'un jaune pâle, une fiole d'une capacité de 117,092 grains, il la recouvrit d'un grand récipient, posé dans l'eau, et de manière que l'orifice de la fiole fut appliqué au sommet du récipient ; il en fit sortir presque entièrement l'air, et le remplit de bioxyde d'azote. A mesure que ce gaz était absorbé, il en faisait passer de nouveau : en moins de deux jours, l'acide en absorba environ 209 pouces cubiques. Dès le commencement de l'expérience, la surface de l'acide prit une couleur orangée foncée ; lorsqu'il en eut absorbé environ 40 pouces cubiques, il commença à être sensiblement vert à la surface, et cette coloration descendit par degré jusqu'à ce qu'elle atteignît le fond de la fiole. Vers la fin de l'opération, il s'aperçut que l'évaporation de l'acide était très grande, et après l'avoir retiré, il constata qu'il était réduit à la moitié. Sa couleur tirait alors plutôt sur le bleu que sur le vert.

Cependant jusqu'en 1812 on ignora l'existence de l'acide nitreux ; ce fut Berzélius qui démontra, dans ses *Expériences sur la composition des nitrates*, que ces sels donnent, dans certaines circonstances, des azotites. « M. Proust, dit-il, à qui nous devons tant de belles découvertes, publia, il y a quelques années, une expérience dans laquelle il avait dissous une quantité considérable de plomb dans une solution bouillante de nitrate de plomb. Celle-ci avait en même temps acquis une couleur jaune, et elle déposa durant la réfrigération des cristaux en

forme d'écailles jaunes et brillantes. M. Proust en conclut que dans cette expérience, l'oxyde de plomb avait été réduit à un degré d'oxydation inférieure à l'oxyde jaune ordinaire, et M. Thomson qui quelque temps après répéta l'expérience de M. Proust, et qui obtint ce sel en chauffant à une certaine température du nitrate de plomb, jugea qu'il n'était qu'un sous-nitrate ordinaire de plomb.

« Mais aucun de ces savants chimistes n'avait fait attention au changement que l'acide avait pu subir dans cette expérience, et de là vient l'opposition de leurs opinions, sans que l'un ait fait une conclusion plus juste que l'autre.

« Pendant le cours de mes expériences multipliées sur le plomb et ses combinaisons, il m'était souvent arrivé d'obtenir des cristaux d'un nitrate neutre d'une couleur de citron, et comme la solution jaune d'où ils s'étaient déposés se cristallisa moins bien qu'une solution non colorée, je crus qu'en effet un sel à excès de base pourrait y avoir part. Je mêlai donc la solution avec de l'acide nitrique : la cristallisation commença sur le champ, et la couleur jaune disparut. Cette solution laissée dans un vaisseau ouvert, exhala des vapeurs nitreuses, sans dégagement de gaz nitreux, en une telle quantité, que je fus obligé de le faire ôter de mon laboratoire. Cette circonstance commença à m'éclairer sur la nature du nitrate jaune. Je versai de l'acide nitrique sur une quantité de ce sel jaune, et je le chauffai légèrement ; il s'éleva du fond une quantité de bulles de gaz, lequel avait déjà dans sa naissance une couleur rouge très foncée, ce qui me prouva la présence de l'acide nitreux. L'acide acétique concentré produisit le même phénomène. Il était donc évident que ce nitrate devait sa couleur de citron à une quantité de nitrite de plomb, et il me parut plus que vraisemblable que le nitrate jaune de M. Proust n'était en effet qu'un nitrite pur de plomb. Je me proposai en conséquence de l'examiner. »

Berzélius prépara alors par différents procédés du nitrite de plomb et du nitrite d'ammoniaque, et démontra par l'analyse que ces sels étaient bien formés par un acide particulier.

« Je crois, dit Berzélius à la fin de son mémoire, que ces expériences ont jeté du jour sur la véritable composition de l'acide nitrique, ainsi qu'elles ont constaté que l'acide nitreux est un acide spécifique qui forme avec les bases salines des sels d'une nature toute différente de celle des nitrates. Dans l'espace des dix ou douze dernières années qui viennent de s'écouler, quelques chimistes ont tâché de prouver que ce que nous avions jusque là appelé l'acide nitreux ne pouvait être considéré comme un acide spécifique, et qu'il n'était qu'une combinaison d'acide nitrique et de gaz nitreux qui se décompose lorsqu'on tâche de le saturer par une base quelconque. »

Gay-Lussac, en 1816, remarqua la formation de l'acide azoteux par la réaction de l'eau sur l'acide hypoazotique liquide.

« Quand on verse quelques gouttes d'acide hypoazotique liquide dans l'eau, dit-il, il s'en dégage une quantité considérable de gaz nitreux, et l'eau se colore successivement en bleu, en vert ou en jaune, selon son rapport avec l'acide. »

Il trouva, en outre, que cet acide est composé de :

Azote	100 volumes.
Oxygène	150 —

Gay-Lussac observa, en effet, que si l'on met en présence d'une dissolution concentrée de potasse 4 vol. de bioxyde d'azote et 1 vol. d'oxygène, il se forme seulement de l'azotite de potasse. La condition, pour qu'il en soit ainsi, est que la vapeur nitreuse qui apparaît un moment dans le mélange soit aussitôt absorbée. Il est donc nécessaire d'opérer avec des tubes suffisamment larges.

Or 4 volumes de bioxyde d'azote renferment 2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène : l'acide azoteux est donc formé par la combinaison de 2 vol. d'azote et de 3 vol. d'oxygène.

La même année, Dulong prépara l'acide azoteux en faisant passer dans un tube en U, plongé daus un mélange réfrigérant, un courant composé de 4 volumes de bioxyde d'azote et de 1 volume d'oxygène.

Il se condensa un liquide d'un vert extrêmement foncé (mélange d'acide azoteux et d'acide hypoazotique). « La proportion d'oxygène qu'il contient, dit Dulong, est moindre que celle de l'acide nitreux (acide hypoazotique); mais elle est plus grande que celle qui doit se trouver dans l'acide des nitrites : il est vraisemblable, d'après cela, que ce n'est point une combinaison homogène, mais un simple mélange d'acide nitreux sec et d'un autre composé de gaz nitreux et d'oxygène dans lequel la proportion de gaz nitreux serait beaucoup plus forte. »

« C'est cette question que Dulong a laissée indécise que M. Mitscherlich, dit M. Péligot, sans s'appuyer d'ailleurs sur des expériences directes, considère comme résolue : car ce liquide vert est, selon lui, l'acide azoteux. »

M. Péligot reprit cette question, en 1841.

« Quant au liquide vert qu'on considère comme constituant l'acide azoteux, dit-il, j'ai étudié les circonstances de sa formation, et je me suis assuré, par des expériences nombreuses, qu'il présente une composition très variable : ainsi la méthode indiquée par M. Liebig, c'est-à-dire l'action de l'acide nitrique sur l'amidon, fournit un mélange de plusieurs produits différents ; car en distillant le produit qu'on obtient directement, et qui renferme beaucoup d'acide azotique hydraté et d'acide hypoazotique, on obtient un liquide anhydre, vert foncé, qui entre en ébullition à + 10°, et qui contient, d'après l'analyse que j'en ai faite, 30,8 d'azote p. 100. Ce liquide ayant été distillé de nouveau de manière à séparer sa partie la plus volatile, j'obtins un liquide bouillant à — 2° ; décomposé par le cuivre rouge, il a fourni 33 p. 100 d'azote.

« Comme l'acide azoteux contient 37 p. 100 d'azote, il est évident que ces produits ne peuvent être considérés tout au plus que comme des mélanges d'acide hypoazotique avec l'acide azoteux. L'action de l'acide azotique sur l'amidon ne fournit donc pas l'acide azoteux.

« Ce même mélange prend naissance également, et par suite de la même réaction, quand on ajoute à l'acide hypoazotique une petite quantité d'eau ; cet acide devient vert immédiatement et se décompose, comme sous l'influence des bases, en acide azotique et en acide azoteux : l'acide azotique qui se forme peut exister à plusieurs états d'hydratation, sans que l'acide azoteux soit décomposé par l'eau combinée ; ainsi, 1 équivalent d'acide hypoazotique peut être mélangé avec 6 à 8 équivalents d'eau sans qu'il y ait dégagement de bioxyde d'azote.

et par conséquent sans que l'acide azoteux dissous par l'acide azotique soit altéré.

« Comme l'acide azoteux pur paraît être bleu, tandis que l'acide azotique et l'acide hypoazotique mélangés sont jaunes, on obtient par cette action de l'eau, selon les proportions employées, les différentes nuances de vert et de bleu qui sont connues depuis longtemps des chimistes, et qui se développent également par l'action du bioxyde d'azote sur l'acide azotique à différents dégrés de densité.

« Le produit vert dont il vient d'être question se forme aussi par le contact du bioxyde d'azote avec l'acide hypoazotique, et j'ai constaté que dans cette circonstance sa production pouvait être tout à fait indépendante de l'eau ; j'ai fait passer en effet dans un appareil à boules de Liebig, contenant de l'acide hypoazotique ayant cristallisé, et par conséquent bien pur, un courant de bioxyde d'azote, desséché au moyen de la potasse fondue et de l'acide phosphorique anhydre : le liquide jaune s'est immédiatement coloré en vert, et en condensant les vapeurs dégagées dans un tube bouché placé dans un mélange réfrigérant, on a obtenu un liquide vert bleuâtre, doué d'une très grande volatilité. Mais en mettant de nouveau ce liquide en contact avec le bioxyde d'azote en grand excès, il n'a pas été possible d'obtenir un produit entièrement bleu : de sorte qu'il semble que le mélange des deux acides prend, à une certaine époque de la réaction, une stabilité assez grande pour que l'action du bioxyde d'azote soit nulle au-delà d'une certaine proportion d'acide azoteux formé.

« Le bioxyde d'azote décompose donc l'acide hypoazotique, l'un et l'autre de ces corps se transformant en acide azoteux, d'après l'équation suivante :

$$AzO^4 + AzO^2 = 2AzO^3.$$

« Seulement l'action ne paraît pas été complète ; le mélange de ces deux acides prend nécessairement naissance par le contact de 4 vol. de bioxyde d'azote et de 1 vol. d'oxygène ; et c'est ce mélange que M. Mitscherlich et d'autres chimistes considèrent comme constituant l'acide azoteux libre.

« J'ai essayé de produire l'acide azoteux par la décomposition d'un azotite : le seul qu'on puisse employer dans ce but semble être l'azotite d'argent ; c'est un sel anhydre, qu'on obtient facilement à l'état cristallisé : lorsqu'on vient à le chauffer dans un appareil distillatoire, on obtient seulement de l'acide hypoazotique, le sel se transformant en azotate sous l'influence des premières portions d'acide dégagées par la chaleur.

« On voit, par ces expériences, que bien que l'existence de l'acide azoteux libre devienne très probable, ce corps n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté ».

M. A. Gautier a indiqué le procédé suivant pour préparer l'acide azoteux :

« L'acide azoteux le plus pur (95 p. 100) se prépare en versant peu à peu par un tube capillaire un volume d'un mélange glacé de un tiers d'eau et deux tiers d'acide nitrique ordinaire dans une éprouvette contenant un volume d'hypoazotite refroidi dans la glace et le sel. L'hypoazotite se décompose aussitôt en

acide azotique et azoteux. Il se fait deux couches : la supérieure, vert-pré, est une solution de vapeurs nitreuses dans l'acide azotique : l'inférieure, bleu-verdâtre foncé, est formé surtout d'acide azoteux. On la sépare et on la distille à 0°. Il se condense dans le réfrigérant bien refroidi un liquide bleu qui est de l'acide azoteux impur ».

La facilité avec laquelle l'acide azoteux se dédouble en deutoxyde d'azote et vapeur nitreuse, même à basse température, explique pourquoi ce corps n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté complète.

ACIDE HYPOAZOTIQUE

L'acide hypoazotique a été découvert à la même époque que l'acide azotique; il suffit, en effet, de traiter un métal par cet acide pour voir apparaître des vapeurs rutilantes. Mais sa véritable nature et ses propriétés ne sont bien connues que depuis les recherches de Gay-Lussac et de Dulong.

Gay-Lussac, en 1816, prépara l'acide hypoazotique en chauffant dans une cornue de l'azotate de plomb desséché et réduit en poudre fine ; puis faisant passer les gaz qui se dégageaient dans un petit récipient entouré de glace, il obtint un liquide d'un jaune orangé très foncé, tandis que les gaz non condensés étaient peu colorés et renfermaient 9 parties d'oxygène sur 1 de vapeur nitreuse. « Ce liquide, dit Gay-Lussac, bout à peu près à 26° et se répand dans l'air en fumées rouges très épaisses. Les chimistes le prendraient pour de l'acide nitreux (hypoazotique) le plus concentré et le plus pur qu'on ait jamais sans doute obtenu ; mais c'est de l'acide pernitreux dont la formation a été déterminée par le concours de l'eau. » L'acide hypoazotique, obtenu par Gay-Lussac dans cette expérience, fut donc confondu par lui avec l'acide azoteux.

La même année (9 sept. 1816), Dulong lut à l'Académie ses *Observations sur quelques combinaisons de l'azote avec l'oxygène*, dans lesquelles on trouve le passage suivant :

« Lorsqu'on distille du nitrate neutre de plomb préalablement desséché, on obtient un liquide très volatil, d'un jaune orangé, qui avait déjà été remarqué par M. Berzélius, dans ses recherches sur la composition des nitrates, mais qui a été examiné plus particulièrement par M. Gay-Lussac, dont les recherches ont eu pour résultat que ce liquide doit être considéré comme l'acide des nitrites, dans lequel les éléments sont maintenus en combinaison par l'action de l'eau. L'existence de l'eau dans le nitrate de plomb desséché, dont les proportions correspondent à celles des nitrates parfaitement privés d'eau, offriraient une exception bien singulière aux lois de composition des sels ; et comme c'est plutôt par analogie que par des expériences directes que M. Gay-Lussac a été conduit à adopter cette opinion, j'ai essayé de soumettre ce liquide à une analyse rigoureuse.

« On peut y parvenir en mettant le cuivre ou le fer, par exemple, en contact avec l'acide en vapeur, à une température rouge. Pour éviter les erreurs qui

pouvaient résulter de l'action de l'acide sur les bouchons qu'on emploie dans les appareils ordinaires, j'avais d'abord fait usage d'un appareil de verre dont toutes les parties étaient soudées ; de sorte que l'acide ne pouvait être en contact qu'avec le verre et le métal qui devait le décomposer ; mais j'ai éprouvé pendant l'expérience des difficultés qui m'ont fait revenir à l'emploi d'un tube de porcelaine avec des bouchons. Moyennant quelques précautions qu'il est inutile de rapporter ici, la seule erreur qui pût en résulter se réduit à l'absorption d'une très petite quantité d'acide par le liège ; tout étant disposé de manière à à ce qu'il ne pouvait rien se dégager qui compliquât les produits de l'opération.

« Le fer ou le cuivre en fils très fins et bien décapés étaient employés en grand excès, et tout l'oxygène de l'acide était absorbé par le métal ; le gaz non absorbé traversait ensuite un tube de muriate de chaux (chlorure de calcium) avant de se rendre sous la cloche qui terminait l'appareil. Il est facile de voir qu'en déterminant le poids du métal, celui du tube de muriate de chaux, avant et après l'expérience, et le volume du gaz dégagé, on pouvait atteindre à une grande précision. J'ai fait, par ce procédé, plusieurs expériences dont les résultats ne m'ont pas présenté de différences sensibles.

« Dans une de ces analyses, le gaz azote était pur, ou du moins la quantité d'hydrogène qu'il pouvait contenir était au-dessous des limites d'exactitude des moyens qui le font découvrir. En général la proportion d'hydrogène a toujours été extrêmement petite. Voici les détails de l'expérience dans laquelle la proportion de ce gaz a été la plus grande, et où cependant elle ne faisait que les 32 millièmes du volume de l'azote.

Poids de l'acide analysé.	7 gr. 935
Augmentation de poids du fer	5 gr. 660
Augmentation de poids du muriate de chaux.	0 gr. 017
Volume du gaz sec à 0° et à $0^m,760$.	0 lit. 96
100 p. de ce gaz contiennent d'hydrogène.	3 p. 22

« Cette proportion d'hydrogène correspond à une quantité d'eau qui, réunie à celle que le muriate de chaux a absorbée, ne formeraient que six millièmes du poids de l'acide analysé.

« Comme cette quantité est de beaucoup inférieure à la plus petite proportion d'eau que l'on puisse admettre comme élément essentiel d'une combinaison, il me paraît qu'elle doit être attribuée à l'humidité de l'air, ou à celle qui reste attaché au vase, et qu'il est impossible d'éviter complètement dans des manipulations un peu compliquées. D'ailleurs, cet acide ne se présente sous la couleur orangée que lorsqu'il est anhydre ; car j'ai remarqué que la plus petite quantité d'eau suffit pour le rendre vert. L'acide liquide obtenu de la distillation du nitrate de plomb ne contient donc pas d'eau, et le nitrate de plomb desséché n'en contient pas non plus. En calculant le rapport de l'azote à l'oxygène dans l'acide liquide d'après les résultats ci-dessus, on trouve que 100 d'azote sont combinés avec 233,8 d'oxygène. Ces proportions diffèrent très peu de celles que l'on déduit, pour la composition du gaz acide nitreux (a. hypoazotique), du rapport en volume que M. Gay-Lussac a donné ; car on trouve, en partant de ce rapport, pour 100 d'azote, 228 d'oxygène. L'identité du gaz acide nitreux et de l'acide

liquide obtenu par la distillation du nitrate de plomb me parut d'abord si extraordinaire, que je crus qu'il s'était glissé quelque erreur dans les pesées; mais après avoir répété plusieurs fois la même expérience avec des résultats très peu différents, je n'ai pu conserver de doute sur cette identité. Il devenait dès lors évident que le gaz acide nitreux ne pouvait pas être un gaz permanent. Pour vérifier cette conséquence, j'ai fait l'expérience suivante:

« J'ai placé dans deux réservoirs cylindriques deux cloches à robinet, contenant, l'une, du gaz nitreux (bioxyde d'azote), et l'autre, du gaz oxygène; au moyen de deux entonnoirs à robinet, dans lesquels on maintenait de l'eau constamment au même niveau, je réglais l'écoulement de ce liquide dans les deux réservoirs, de manière que la quantité de gaz nitreux déplacé par l'eau dans une des cloches fut un peu moindre que le double de l'oxygène dégagé, pendant le même temps, de l'autre cloche; les deux gaz traversaient chacun séparément un long tube rempli en partie de muriate de chaux et en partie de chaux vive, et venaient ensuite se réunir dans un tube de plus gros calibre contenant des fragments de porcelaine; par cette disposition, les gaz se mêlant parfaitement, ils se transformaient en vapeur nitreuse presque pure, et contenant seulement un petit excès d'oxygène. Le mélange gazeux passait ensuite dans un tube recourbé soumis à un froid artificiel de 20° au-dessous de zéro. Après avoir fait passer quelques litres de gaz dans cet appareil, j'ai obtenu dans le tube refroidi un liquide légèrement verdâtre, répandant dans l'air des vapeurs jaunes très abondantes, et qui s'est transformé, pendant la décantation, en un liquide jaune orangé, doué de toutes les propriétés de celui qui provient de la distillation du nitrate de plomb. Cette expérience ne permet plus aucun doute, et l'on doit admettre que le composé d'azote et d'oxygène, qui est généralement connu sous le nom de *gaz acide nitreux* (acide hypoazotique) n'est point un gaz à la température et à la pression ordinaires de l'atmosphère, mais bien un liquide que je nommerai provisoirement *acide nitreux sec* ou *anhydre*, pour éviter toute équivoque. »

En 1841, M. Péligot obtint l'acide hypoazotique sous forme de cristaux.

« J'ai distillé, dit-il, dans une cornue de porcelaine, de l'azotate de plomb qui semblait avoir été bien desséchée, car la chaleur employée pour opérer cette dessiccation en avait déjà décomposé une portion; cependant l'acide hypoazotique qui distilla le premier était verdâtre, et contenait encore de l'eau; celui qui vint ensuite était liquide et incolore; il avait les caractères de l'acide décrit par Dulong: il contenait aussi un peu d'eau.

« Enfin, en changeant de récipient et en recueillant à part les derniers produits de la distillation, j'obtins en abondance l'acide hypoazotique cristallisé.

« Cet acide, que j'ai de nouveau analysé et qui m'a fourni des résultats analytiques qui s'accordent parfaitement avec ceux de Dulong, cristallise en prismes incolores qui rappellent l'aspect du nitrate d'ammoniaque ou de l'acide succinique. Il entre en fusion à — 9°. A la température ordinaire il constitue un liquide orangé; il bout à 22°; son point d'ébullition est constant. Une fois cet acide fondu, il n'a pas été possible de le congeler de nouveau, du moins à la température de 15 à 16° au-dessous de zéro. »

ACIDE AZOTIQUE ANHYDRE

Les chimistes du XVIIIe siècle crurent avoir obtenu l'acide azotique anhydre. Bernhardt (1765), en distillant un mélange de 10 livres de nitre et autant de vitriol calciné, avec une égale quantité d'eau, trouva, indépendamment de l'acide azotique, un sel cristallin blanc, très volatil et qui répandait à l'air des vapeurs rouges. 240 grains de ces cristaux jetés dans l'eau y produisirent un bruit pareil à celui qu'aurait donné un fer rouge et la convertirent en une eau-forte verte. Bernhardt donna à cette substance solide le nom d'acide *nitreux glacial* ou *cristallisé*.

Priestley, en 1777, imprégna l'acide sulfurique de bioxyde d'azote, et vit le liquide, ainsi obtenu, cristallisé presque en totalité environ six mois après. Les cristaux ressemblaient à de la glace ; quelques-uns d'entre eux jetés dans l'eau colorèrent celle-ci en vert, tandis qu'il se dégageait du bioxyde d'azote en abondance. La chaleur les décomposait avec production de vapeurs rutilantes.

Les cristaux obtenus par ces chimistes n'étaient que le composé connu aujourd'hui sous le nom de *cristaux des chambres de plomb*.

L'acide anhydre a été découvert, en 1850, par Sainte-Claire Deville, en décomposant l'azotate d'argent, desséché avec le plus grand soin, par un courant de chlore sec, à la température de 60° :

$$AgO.AzO^5 + Cl = AgCl + AzO^5 + O.$$

L'acide azotique anhydre était recueilli dans un récipient refroidi.

« L'acide nitrique, dit Sainte-Claire Deville, se dépose sous la forme de très gros et très beaux cristaux, qui sont des prismes droits à base rhombe ou en dérivent. Les échantillons les plus volumineux représentaient des prismes à quatre pans, formant entre eux des angles de 60 et 120 degrés à peu près. Les autres, plus petits sont des prismes à six pans, qui sont surmontés d'un solide terminé par une arête horizontale. Cette matière n'est pas susceptible d'une détermination plus précise, puisqu'on ne peut la retirer du tube qui la contient sans la détruire immédiatement. Par la même raison, les autres propriétés physiques ne peuvent être appréciées que d'une manière incertaine. En plongeant une ampoule ouverte dans de l'eau portée successivement à des températures toujours croissantes, on voit les cristaux fondre entre 29 et 30°, et le liquide entrer en ébullition entre 45 et 50°. En même temps, l'atmosphère se colore, ce qui indique une décomposition partielle ; car cette décoloration persiste désormais, même lorsqu'en plongeant l'ampoule dans un mélange réfrigérant, on a condensé de nouveau l'acide nitrique sous forme de cristaux très nets.

« Les ampoules pleines d'acide nitrique se sont conservées sans altération pendant un mois dans une chambre peu éclairée, dont la température n'a jamais dépassé 8° ; puis, sans cause connue, les cristaux se sont liquéfiés très rapidement, et ont brisé avec explosion leur enveloppe. Une ampoule exposée pen-

dant quelques heures au soleil pendant le mois d'avril, à une température de 25°, n'a pas été détruite : une partie seulement de l'acide était liquéfiée ; un peu plus tard, elle a fait explosion. Des échantillons très purs, que M. Dumas a bien voulu mettre sous les yeux de l'Académie des sciences, n'ont pas souffert d'un voyage de cent lieues, mais ont fait explosion après avoir été conservés pendant quelques jours dans une chambre échauffée. L'acide nitrique est donc une substance qu'il faut manier avec précaution. D'après ce que j'ai vu, je serais tenté de croire que sa décomposition est spontanée et s'effectue avec le temps, dans quelque circonstance qu'on le mette.

« L'eau se combine avec l'acide nitrique avec production de chaleur et sans dégagement de gaz : c'est une simple dissolution qui a lieu. »

M. Weber a indiqué un autre mode de préparation de l'acide azotique anhydre, qui consiste à déshydrater l'acide azotique monohydraté par l'acide phosphorique anhydre.

M. Berthelot a simplifié ce procédé et l'a rendu pratique : on ajoute par petites portions, dans de l'acide azotique monohydraté refroidi par un mélange de sel et de glace, de l'acide phosphorique anhydre, en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 0°. Lorsque la quantité d'acide phosphorique ajouté dépasse un peu le poids de l'acide azotique, on obtient une masse ayant la consistance d'une gelée ; on introduit cette pâte dans une cornue et on chauffe doucement. L'acide azotique anhydre distille et va se condenser dans des flacons entourés de glace. Pendant cette opération, la masse tend à se boursouffler ; dès qu'elle menace de déborder, on plonge la cornue dans un mélange réfrigérant.

ACIDE AZOTIQUE

Gerber, alchimiste arabe de la fin du VIII[e] siècle, est le premier auteur connu qui ait décrit un procédé pour préparer l'acide azotique. « Prenez, dit-il, une livre de vitriol de Chypre, une livre et demie de salpêtre et un quart d'alun de Jameni ; soumettez le tout à la distillation, pour en retirer une liqueur qui a une grande force dissolvante. Cette force est encore augmentée lorsqu'on y ajoute un quart de sel ammoniac ; car alors cette liqueur dissout l'or, l'argent et le soufre » (Hœfer, *Histoire de la chimie*).

Albert-le-Grand, au XII[e] siècle, a décrit, dans son traité *Compositum de compositis*, très exactement la préparation de l'acide azotique, qu'il appelle *eau-prime* ou eau philosophique au premier degré de perfection ; il en indique en même temps les principales propriétés, et surtout celle de séparer l'argent de l'or et d'oxyder les métaux. « Prenez, dit-il, deux parties de vitriol romain, deux parties de nitre et une partie d'alun calciné ; soumettez ces matières, bien pulvérisées et mélangées, à la distillation dans une cornue de verre. Il faut avoir soin de fermer exactement toutes les jointures, afin que les esprits ne s'échappent pas. On commence par chauffer d'abord lentement, puis de plus fort en plus fort. Le liquide ainsi obtenu dissout l'argent, sépare l'or de l'argent et trans-

orme le mercure et le fer en chaux. » Il remarque que l'argent, dissous dans cette *eau-prime*, communique à la peau une couleur noire qui s'enlève très difficilement.

Raymond Lulle, au XIIIe siècle, préparait cet acide en distillant un mélange de salpêtre et d'argile ; il lui donna le nom d'*eau-forte*, que l'on a conservé jusqu'à nos jours. Voici comment Lemery décrit ce procédé de préparation : « Prenez et mêlez exactement deux livres de salpêtre de houssaye et six livres d'argile séchée ; mettez ce mélange dans une grande cornue de grès ou de verre lutée, que vous placerez dans un fourneau de réverbère clos ; adaptez-y un grand ballon ou récipient, et donnez dessous un très petit feu pendant quatre ou cinq heures, afin de faire sortir tout le phlegme qui distillera goutte à goutte : lorsque vous verrez qu'il ne distillera plus rien, jetez comme inutile ce qui se trouvera dans le récipient, et l'ayant radapté, il faut luter les jointures et augmenter le feu peu à peu jusqu'au second degré, il sortira des esprits qui empliront le ballon de nuages blancs : entretenez alors le feu au même degré pendant deux heures, puis l'augmentez jusqu'à la dernière violence, et les vapeurs venant rouges, continuez à pousser le feu jusqu'à ce qu'il n'en sorte plus, l'opération sera faite en quatorze heures. Les vaisseaux étant refroidis, délutez les jointures ; renversez votre esprit de nitre dans une bouteille de grès, laquelle vous boucherez avec de la cire. »

Glauber, au commencement du XVIIe siècle, employa le premier l'acide sulfurique et le nitre pour la préparation de l'acide azotique.

Rouelle a indiqué un procédé ingénieux pour concentrer l'acide azotique ; il consiste à distiller cet acide avec de l'acide sulfurique. « L'acide vitriolique ne sert, dit-il, qu'à concentrer davantage l'acide nitreux (nitrique) et à le dépouiller de la plus grande partie de son phlegme (eau), cet acide ayant plus de rapport avec l'eau que l'acide nitreux ; toutes les fois qu'on mêle un acide vitriolique bien concentré à un acide nitreux phlegmatique (aqueux), le premier se charge du phlegme du second et l'en dépouille. Cela nous offre donc un moyen de porter l'acide nitreux à un état de concentration beaucoup plus considérable que celui auquel on peut espérer de parvenir par la distillation ».

Jean Mayow, en 1669, a le premier étudié la composition de l'acide azotique ; il admettait que cet acide était formé de deux principes, dont l'un est emprunté à l'air et l'autre à la terre. « Bien que l'esprit de nitre ne provienne pas en totalité de l'air, dit-il, il faut cependant admettre qu'une partie en tire son origine.

« D'abord, on m'accordera qu'il existe, quel que soit ce corps, quelque chose d'aérien, nécessaire à l'alimentation de la flamme. Car l'expérience démontre qu'une flamme exactement emprisonnée sous une clocle ne tarde pas à s'éteindre, non pas, comme on le croit communément, par l'action de la suie qui se produit, mais par privation d'un aliment aérien. Dans un verre où l'on a fait le vide, il est impossible de faire brûler, à l'aide d'une lentille, les substances même les plus combustibles, telles que le soufre et le charbon.

« Mais il ne faut pas s'imaginer que l'aliment igno-aérien soit tout l'air lui-même ; non : il n'en constitue qu'une partie, mais la partie la plus active.

« Il faut ensuite admettre que les particules igno-aériennes, nécessaires à l'entretien de la flamme, se trouvent également engagées dans le sel de nitre, et qu'elles en constituent la partie la plus active, celle qui alimente le feu. Car un mélange de nitre et de soufre peut être très bien enflammé sous une cloche vide d'air, par conséquent d'où l'on a extrait cette partie de l'air qui sert à alimenter la flamme. Et ce sont alors les particules igno-aériennes du nitre qui font brûler le soufre.........

« Donc, le nitre renferme en lui-même les particules igno-aériennes nécessaires à l'alimentation de la flamme. Dans la déflagration du nitre, les particules igno-aériennes deviennent libres par l'action du feu, qu'elles alimentent puissamment. »

Ainsi, suivant Mayow, le nitre renferme la partie de l'air qui entretient la combustion.

Hales, en attaquant par l'acide nitrique le minéral de Walton, obtint, comme nous l'avons vu, une certaine quantité d'un air (bioxyde d'azote) qui avait la propriété de rougir au contact de l'air. Priestley, un peu plus tard, montra que ce gaz ne pouvait être obtenu qu'au moyen de l'acide nitrique, et le nomma, en conséquence, *air nitreux*. Il trouva, en outre, qu'en mêlant ce gaz avec de l'oxygène, l'acide nitrique était régénéré. L'oxygène est donc une partie constituante de l'acide nitrique. Cependant, Priestley expliqua ce fait d'une manière différente. Suivant lui, le gaz nitreux est composé d'acide nitrique et de phlogistique : lorsqu'on y ajoute de l'oxygène, ce gaz sépare le phlogistique et précipite l'acide nitrique. Macquer et Fontana adoptèrent cette hypothèse. Mais celle-ci donnait prise à une objection, à laquelle il ne leur fut pas possible de répondre d'une manière satisfaisante. En mêlant ensemble le gaz nitreux et l'oxygène, dans des proportions convenables, le mélange se transforme presque totalement en acide azotique ; le résidu, très peu considérable, provient des impuretés accidentelles contenues dans les deux gaz. Que sont donc alors devenus l'oxygène et le phlogistique? Priestley supposa qu'ils formaient de l'acide carbonique ; mais Cavendish prouva qu'en prenant les précautions voulues, il n'y avait aucune trace de ce gaz.

En 1776 (20 avril). Lavoisier lut devant l'Académie des sciences son *Mémoire sur l'existence de l'air dans l'acide nitreux* (nitrique).

« Je commencerai, dit Lavoisier, avant d'entrer en matière, par prévenir le public qu'une partie des expériences contenues dans ce mémoire ne m'appartiennent pas en propre ; peut-être même, rigoureusement parlant, n'en est-il aucune dont M. Priestley ne puisse réclamer la première idée ; mais, comme les mêmes faits nous ont conduit à des conséquences diamétralement opposées, j'espère que, si on me reproche d'avoir emprunté des preuves des ouvrages de ce célèbre physicien, on ne me contestera pas au moins la propriété des conséquences.

« C'est un fait généralement reconnu aujourd'hui qu'il se dégage, de presque toutes les dissolutions métalliques dans les acides, des émanations élastiques, des espèces d'air dont les propriétés diffèrent suivant la nature des acides à l'aide desquels on est parvenu à les former.

« Ce n'est point du métal que proviennent ces différentes espèces d'air, ainsi que j'aurai plusieurs occasions de le faire voir ; elles sont dues à la décomposition de l'acide lui-même, et j'ai entrevu qu'il pouvait en résulter un moyen simple d'analyser les acides : il m'a semblé, par exemple, qu'en faisant dissoudre du mercure dans l'acide nitreux, en recueillant les différents principes élastiques qui s'échappent de cette combinaison, enfin en observant attentivement les phénomènes qu'elle présente depuis le premier instant de la dissolution jusqu'à ce que le mercure, après avoir successivement passé par l'état de sel mercuriel et de précipité rouge, reparaisse enfin sous sa forme métallique, j'acquerrais infailliblement des lumières sur la nature des principes qui entrent dans la composition de l'acide nitreux.

« Quoique les expériences dont j'ai à rendre compte pussent également réussir avec tout métal, j'ai choisi de préférence le mercure, par la raison que cette substance métallique, ayant la propriété de se réduire sans addition, il m'a paru qu'il en résulterait moins de complication dans la marche des expériences, et que je serais conduit d'une manière plus simple aux conséquences auxquelles je me proposais d'arriver.

« J'ai pris, en conséquence, un petit matras à col long et étroit, que j'ai courbé à la lampe, de manière que l'extrémité de ce col pût s'engager sous une cloche de cristal pleine d'eau et plongée dans un vase plein d'eau ; j'y ai introduit deux onces d'acide nitreux légèrement fumant, dont le poids était à celui de l'eau distillée dans le rapport de 131,607 à 100,000 ; j'y ai ajouté 2 onces 1 gros de mercure et j'ai chauffé légèrement pour accélérer la dissolution.

« Comme l'acide était fort concentré, l'effervescence a été vive et le dégagement très rapide ; j'ai reçu l'air qui se dégageait dans différentes cloches, afin de pouvoir reconnaître les différences qui pourraient se rencontrer entre celui du commencement et celui de la fin de l'effervescence, en supposant qu'il y en eût. Lorsque l'effervescence a été finie et que tout le mercure a été dissous, j'ai continué de faire chauffer dans le même appareil ; bientôt il a succédé à l'effervescence un mouvement d'ébullition pendant lequel la production d'air a continué presque en aussi grande abondance qu'auparavant ; j'ai continué ainsi jusqu'à ce que tout le fluide ayant passé ou par la voie de distillation, ou sous forme de vapeurs élastiques ou d'air, il ne m'est plus resté dans le matras que du sel mercuriel blanc, sous forme pâteuse plus sèche qu'humide et qui commençait à jaunir à la surface. La quantité d'air obtenue jusqu'à cette époque était de 190 pouces cubiques environ, c'est-à-dire de près de quatre pintes ; tout cet air était de nature uniforme, et ne différait en rien de ce que M. Priestley a nommé *air nitreux*.

« En continuant l'opération, je me suis aperçu qu'il s'élevait du sel mercuriel des vapeurs rouges semblables à celles de l'acide nitreux ; mais cette circonstance n'a pas duré longtemps, et bientôt l'air contenu dans la partie vide du matras a recouvré sa transparence. Ayant mis à part l'air qui avait passé pendant la durée des vapeurs rouges, il s'est trouvé 10 à 12 pouces d'un air fort différent de celui qui avait passé jusqu'alors et qui ne paraissait différer de l'air commun que parce que les lumières y brûlaient un peu mieux. En même temps

le sel mercuriel s'était converti en un beau précipité rouge, et, ayant continué de le pousser à un degré de feu modéré, j'en ai obtenu, en sept heures de temps, 224 pouces cubiques d'un air beaucoup plus pur que l'air commun, dans lequel les lumières brûlaient avec une flamme beaucoup plus grande, beaucoup plus large et beaucoup plus vive, et qu'à tous ces caractères je n'ai pu méconnaître pour être le même que j'avais retiré de la chaux du mercure, connue sous le nom de *mercure précipité per se*, et que M. Priestley a retiré d'un grand nombre de substances, en les traitant par l'esprit de nitre. A mesure que cet air s'était dégagé, le mercure s'était réduit, et j'ai retrouvé, à quelques grains près, les 2 onces 1 gros de mercure que j'avais employés dans la dissolution; cette petite perte pouvait provenir d'un peu de sublimé jaune et rouge qui s'était attaché au dôme de la cornue.

« Le mercure étant sorti de cette expérience comme il y était entré, c'est-à-dire sans altération, ni dans sa qualité, ni même sensiblement dans son poids, il est évident que les 426 pouces cubiques d'air que j'avais obtenus ne pouvaient avoir été produits que par la décomposition de l'acide nitreux; j'étais donc en droit d'en conclure que 2 onces d'acide nitreux sont composés : 1° de 190 pouces d'air nitreux ; 2° de 12 pouces d'air commun; 3° de 224 pouces d'air, meilleur que l'air commun ; 4° de flegme ; mais comme il était prouvé, d'après les expériences de M. Priestley, que la petite portion d'air que j'avais obtenue dans l'état d'air commun ne pouvait être autre chose qu'un air meilleur que l'air commun, dont la qualité supérieure avait été altérée par un mélange d'air nitreux dans la transition ou passage de l'un à l'autre, je puis rétablir la quantité de ces deux airs, telle qu'elle était avant leur mélange, et supposer que les 12 pouces d'air commun que j'ai obtenus étaient dus à un mélange de 36 pouces d'air nitreux, et de 14 pouces d'air meilleur que l'air commun.

« En rétablissant ainsi ces quantités, on aura pour le produit de 2 onces d'acide nitreux :

Air nitreux.	226 pouces.
Air le plus pur.	238 —
Total.	464

Et pour le produit d'une livre du même acide :

Air nitreux	1,808
Air le plus pur.	1.904
	3,712

« Il était donc évident que l'acide nitreux, par sa combinaison avec le mercure, avait été résolu en deux airs, qui séparément n'étaient point acides ; il ne s'agissait plus que de remêler ensemble ces deux airs, et de voir s'il en résulterait un acide, et si cet acide serait celui du nitre. J'ai, en conséquence, rempli d'eau un tube qui était fermé par un bout, et dont la longueur était divisée en portions égales en volume par un trait de lime : j'ai renversé ce tube ainsi rempli d'eau dans un autre vase également rempli d'eau : j'y ai introduit sept parties et un tiers de l'air nitreux ci-dessus, et j'y ai mêlé tout à la fois quatre parties de l'air plus pur que l'air commun, que j'avais mesurées dans un autre tube

séparé ; dans le premier instant du mélange, les onze parties et un tiers d'air ont occupé 12 à 13 mesures, mais, l'instant d'après, les deux airs se sont pénétrés, se sont combinés, il s'est formé des vapeurs très rouges d'esprit de nitre fumant, qui ont été sur-le-champ condensées par l'eau, et, en quelques secondes, les onze parties et un tiers d'air ont été réduites à un tiers de mesure environ, c'est-à-dire à la trente-quatrième partie de leur volume originaire.

« L'eau contenue dans le tube s'est trouvée sensiblement acide à la suite de cette opération, ou plutôt elle n'était autre chose qu'un acide nitreux faible ; en la saturant d'alcali, j'en ai obtenu du véritable nitre par évaporation......

« Il résulte des expériences contenues dans ce mémoire, que, lorsqu'on dissout du mercure dans l'acide nitreux, cette substance métallique s'empare de la portion d'air pur contenue dans l'acide nitreux et qui constitue son acidité ; d'une part, ce métal combiné avec l'air le plus pur se réduit en chaux ; de l'autre, l'acide dépouillé de ce même air entre en expansion et forme de l'air nitreux ; et la preuve que les choses se passent ainsi dans cette opération, c'est que, si, après avoir ainsi séparé les deux airs qui entraient dans la composition de l'acide nitreux, on les recombine de nouveau, on refait de l'acide nitreux pur, tel qu'on l'avait auparavant, avec cette différence seulement qu'il est fumant. »

Lavoisier montra donc par ces diverses expériences que l'acide azotique est composé d'air nitreux et d'oxygène. Mais on ignorait encore la nature du gaz (bioxyde d'azote) qui se produit dans la décomposition de l'acide azotique par les métaux. Le 2 juin 1785, Cavendish fit connaître à la Société Royale de Londres ses expériences sur l'air. Recherchant quelle pouvait être la cause de la diminution de volume que l'air éprouvait sous l'influence des étincelles électriques, il se convainquit d'abord que ce n'était pas par suite de la formation de l'acide carbonique, comme le croyaient beaucoup de chimistes. Pour déterminer ce qui se passait dans cette opération, il se servit d'un tube en verre, d'un dixième de pouce de diamètre, courbé à angle obtus, rempli de mercure et dont les deux extrémités ouvertes plongeaient dans deux vases contenant du mercure, de sorte que la courbure du tube était la partie la plus élevée de l'appareil. En plaçant celui-ci près d'un conducteur électrique, l'étincelle passait facilement à travers le tube. Il y introduisit, à l'aide d'un siphon, l'air qu'il voulait soumettre à l'action de l'électricité, ainsi que les liquides, eau de chaux ou lessive de potasse caustique, qu'il voulait mettre en contact avec l'air. Celui-ci occupait le haut et la courbure du tube, tandis que la liqueur alcaline, divisée en deux petites colonnes, se trouvait dans chaque branche au-dessus du mercure. Dans ces conditions, l'air, sous l'influence des étincelles électriques, diminua de volume, et il se forma de l'acide azotique ; le tournesol fut rougi, l'eau de chaux ne se troubla pas, la lessive alcaline évaporée après l'opération communiqua au papier la propriété de brûler de la même manière que celui qui a été trempé dans une solution de nitre.

Cavendish répéta cette expérience en opérant sur un mélange d'oxygène et d'azote, et s'assura que, dans certaines proportions de ces deux gaz, le mélange peut être converti totalement en acide azotique.

Dans les premières expériences de Cavendish, il était resté quelques incertitudes tant sur la proportion de l'air ordinaire et du gaz oxygène, qui pouvait produire la plus grande diminution de volume dans un temps donné, que sur la proportion des deux gaz qui disparaissaient sous l'influence de l'électricité. Ces expériences furent répétées deux fois dans l'hiver de 1787 à 1788, par Gilpin, sous la direction de Cavendish, en présence de plusieurs membres de la Société Royale.

La dernière expérience, qu'on peut considérer comme la plus exacte, dura plus d'un mois. On trouva ainsi que l'acide azotique est composé de :

Azote	29,68
Oxygène	70,32
	100,00

Monge, Van Marum et Van Troostwyk répétèrent les expériences de Cavendish et obtinrent à peu près les mêmes résultats.

Un peu plus tard, Dalton et Davy s'occupèrent de la composition de l'acide azotique ; mais ce fut Gay-Lussac qui, en 1816, indiqua les proportions exactes d'azote et d'oxygène qui entrent dans la constitution de cet acide.

« Il nous reste maintenant, dit Gay-Lussac, à considérer l'acide nitrique, et à reconnaître par quelle proportion d'oxygène et de gaz nitreux il doit être représenté. M. Dalton admet celle de 100 à 180, et il regarde l'acide formé dans des tubes de 5 millimètres de diamètre, par l'absorption de 100 parties de gaz oxygène et 130 de gaz nitreux, comme étant un acide nitrique *oxygéné*. M. Davy, plutôt d'après le calcul que d'après l'expérience, considère l'acide nitrique comme formé de 100 parties d'oxygène et de 133 de gaz nitreux ; et en effet cette proportion revient à celle de 100 d'azote à 250 d'oxygène, que les chimistes paraissent adopter aujourd'hui. J'ai d'abord opéré, comme M. Dalton, dans des tubes de 5 millimètres de diamètre, en employant un excès d'oxygène, et j'ai obtenu à peu près les résultats qu'il indique, savoir, une absorption de 134 à 136 parties de gaz nitreux pour 100 d'oxygène : mais j'ai de plus reconnu qu'on peut employer des tubes d'un diamètre double, pourvu que l'on n'agite point l'eau et qu'on attende quelques minutes. L'absorption obtenue par M. Dalton étant seulement de 130, j'adopterai celle de 133, qui a été aussi adoptée par M. Davy, et il ne s'agira plus que de reconnaître à quel acide elle appartient. Le sulfate rouge de manganèse, dont j'ai déjà recommandé l'usage comme réactif pour s'assurer quand un corps est saturé d'oxygène, remplira parfaitement notre objet ; car il est décoloré à l'instant par l'acide nitreux, et il ne l'est point par l'acide nitrique.

« J'ai commencé par produire une absorption de 180 parties de gaz nitreux et de 100 d'oxygène, et j'ai trouvé que l'acide formé, qui, d'après M. Dalton, doit être de l'acide nitrique, décolorait promptement le sulfate rouge de manganèse. Ce sel a encore été décoloré lorsque l'absorption du gaz nitreux a été de 160, de 150, et même de 138 ; mais il ne l'a pas été dans l'expérience dans laquelle il n'y a eu que 134 parties de gaz nitreux absorbées. Il est donc démontré que l'acide nitrique oxygéné de M. Dalton n'est que de l'acide nitrique ordi-

naire, et qu'il est formé par la proportion de 100 de gaz oxygène à 133 de gaz nitreux, qui revient à celle de :

Azote	100
Oxygène	150

ACIDE PERAZOTIQUE

M. Berthelot, en soumettant à l'action d'effluves à faible tension un mélange d'acide hypoazotique et d'oxygène, a constaté que le mélange se décolorait et reprenait, au bout de quelques heures, la teinte orangée de l'acide hypoazotique. Il se forme, dans ces conditions, un composé plus oxygéné que l'acide azotique, auquel on a donné le nom d'acide perazotique.

MM. Hautefeuille et Chapuis ont obtenu ensuite ce nouveau composé de l'azote, en soumettant l'air à l'action de l'effluve. Il prend naissance, dans ce cas, en même temps que l'ozone, et sa formation atteint un maximum ; à ce moment, il tend à se décomposer en acide hypoazotique et oxygène, en même temps que l'ozone disparaît.

AMMONIAQUE

Les anciens connaissaient le sel ammoniac. « Quant à la Cyrérénaïque, dit Pline, elle est célèbre par le sel ammoniac, appelé ainsi parce qu'on le trouve sous le sable (ἄμμος, sable) : il a la couleur de l'alun schiste ; il est en longues aiguilles non très brillantes, d'un goût désagréable, mais utile en médecine. On estime surtout celui qui est transparent, et dont les scissures sont en ligne droite. On rapporte sur ce sel un phénomène remarquable : très léger dans l'endroit où il se forme, il augmente, dès qu'il est exposé au grand jour, en poids d'une manière à peine croyable. La cause en est évidente : la vapeur humide des excavations facilite, comme le ferait de l'eau, l'enlèvement de ce sel ».

Dioscoride, au premier siècle de notre ère, décrit le sel ammoniac. « Ce sel, dit-il, est facile à diviser dans le sens de ses fibres droites ».

Le sel ammoniac était également connu des alchimistes. Geber le préparait en chauffant un mélange de deux parties d'urine humaine, d'une partie de sel marin, et d'une partie et demie de noir de fumée.

Au commencement du XVII[e] siècle, Sala arriva, par la synthèse, à déterminer la composition du sel ammoniac. « Si on met ensemble une partie de sel volatil des urines (ammoniaque) avec une proportion convenable d'esprit de sel (acide chlorhydrique), on obtient un produit qui ressemble en tous points au sel ammoniac ordinaire ».

Tachenius, un peu plus tard, dit qu'on peut retirer du sel ammoniac de l'*esprit de sel*, en tout semblable à celui qu'on obtient avec le sel commun, et de l'alcali volatil, identique avec celui que l'on prépare au moyen de l'urine ; en

réunissant ensemble l'acide et l'alcali, on reconstitue le sel ammoniac tel qu'il était.

Mayow affirme que l'urine et le sang développent par la putréfaction un sel semblable au sel ammoniac, car lorsqu'on y plonge du cuivre, ce métal est attaqué comme par le sel ammoniac. « D'ailleurs, dit-il, lorsqu'on mélange de l'urine ou du sang avec des cendres, on obtient par la distillation une grande quantité de sel volatil, à mesure que le sel fixe des cendres absorbe tout l'acide contenu dans l'urine ; de telle façon que le sel volatil libéré des liens de l'acide se dégage facilement, et qu'il se passe ici absolument ce qui arrive lorsqu'on distille un mélange de sel ammoniac et de sel fixe (alcali fixe) ».

Le carbonate d'ammoniaque est signalé, au XIII[e] siècle, par Raymond Lulle, qui l'obtenait par la putréfaction de l'urine. Le carbonate d'ammoniaque était préparé en Europe en distillant les os, la corne, etc ; d'où son nom d'*esprit de corne de cerf*.

Pendant longtemps on ignora en France l'origine du sel ammoniac qui y était importé. « Le sel ammoniac qu'on nous apporte présentement, dit Lemery, est formé en pains plats orbiculaires, plus larges qu'une assiette, épais de trois doigts, gris en dehors, blancs en dedans, et disposés dans leur épaisseur en cristaux droits comme des colonnes, sans odeur, ne s'humectant pas beaucoup à l'air, d'un goût fort salé et pénétrant, se dissolvant dans l'eau commune, mais se coagulant aisément en cristaux mols et neigeux, fort froids au toucher.

« Il est étonnant que l'origine de ce sel ammoniac ait été ignorée jusqu'à présent : car on n'est point encore instruit exactement ni du lieu où on le fait, ni des matières qu'on emploie à sa composition ; la commune opinion est, que les Vénitiens le préparent avec cinq parties d'urine, une partie de sel marin, et demi-partie de suie de cheminée qu'on cuit ensemble, et qu'on réduit en une masse, laquelle étant mise dans des pots sublimatoires, et poussée par un grand feu, l'on en fait sublimer un sel en la forme que nous voyons le sel ammoniac ordinaire ; mais on sait que la préparation de ce sel ne se fait pas particulièrement à Venise, et qu'il y a plus d'apparence que c'est un ouvrage des Egyptiens, et de plusieurs autres peuples du Levant, qui se servent pour le faire de l'urine des chameaux et du sel marin, ou d'un autre sel fixe semblable ; mais il est bon de suspendre son jugement sur ce fait, jusqu'à ce que nous en soyons pleinement éclaircis ».

Le Père Sicard, dans une lettre écrite du Caire en 1716 et insérée dans les *Lettres édifiantes* des missions de la compagnie de Jésus, dit que le sel ammoniac le plus estimé de l'Egypte se fait dans un village du Delta, appelé Desmayers, en faisant sublimer dans des ballons de verre, avec un peu de sel marin et d'urine, la suie provenant de la fiente des bestiaux, qui est le seul combustible employé dans cette contrée. En 1719, Le Maire, consul de France au Caire, adressa à l'Académie des sciences une lettre confirmant les faits annoncés par le Père Sicard.

Frédéric Hasselquist, en 1751, publia dans les Mémoires de l'Académie d'Upsal la description de la manière dont le sel ammoniac se prépare en Egypte, au moyen de la suie produite par la combustion de la fiente des quadrupèdes.

« Rien n'est plus simple, dit-il, que le travail que l'on emploie pour obtenir ce sel; on bâtit avec des briques un fourneau oblong assez grand pour que l'on puisse placer cinquante bouteilles ou matras de verre au-dessus de la voûte du fourneau ; on met ces matras sur cinq rangées, de dix chacune ; chaque matras se place dans un trou qui est pratiqué dans la voûte du fourneau. Les matras sont ronds, ils ont un col étroit à la partie supérieure, ce col a un pouce de long sur deux pouces de diamètre, chaque matras peut contenir environ deux pintes mesure de Suède. On enduit ces matras avec le limon que le Nil dépose, après quoi on les entoure de paille ; on les remplit de suie et on les place dans les trous faits pour les recevoir. On allume le feu dans le fourneau, on le fait avec du fumier séché, on en fait peu d'abord, on l'augmente ensuite, et on l'entretient dans cet état pendant trois fois 24 heures; lorsque le feu est dans sa plus grande force, on voit une fumée sortir par l'ouverture des matras, et l'on s'aperçoit d'une odeur acide qui n'est point désagréable. Le sel ammoniac s'attache peu à peu à l'ouverture qui est à la partie supérieure du matras, et il ne tarde point à la boucher en s'y amassant continuellement jusqu'à ce que l'opération soit finie; alors l'on casse les matras et l'on trouve qu'il s'est attaché à leur partie supérieure un gâteau de sel ammoniac, qui est convexe par dessus, plat par dessous, blanchâtre à l'intérieur et noirâtre à l'extérieur ; c'est ainsi qu'on le transporte dans toutes les parties du monde.

« On tire pareillement du sel ammoniac de la suie qui s'est attachée à l'intérieur du fourneau. Près de la fabrique est une verrerie où l'on fait des matras et où l'on refond ceux qui ont été cassés, afin qu'il n'y ait rien de perdu. L'on travaille au sel ammoniac pendant les mois de mars, d'avril et une partie de mai. L'endroit où ces fabriques se trouvent en plus grand nombre est le Delta; il y en a aussi à Giza, village situé vis-à-vis du Caire, au-delà du Nil; il n'y en a point au Caire, mais j'en ai vu quelques-unes à Rosette. Ce sont les paysans de ces endroits qui s'occupent de ce travail, vu qu'il ne demande pas beaucoup d'adresse. Ce sont des officiers turcs qui sont les propriétaires de ces ateliers, et cette marchandise n'est point sujette à la chambre des finances du Grand Seigneur comme le senné et la casse.

« Le sel ammoniac se débite à Venise, à Smyrne, à Marseille et dans quelques échelles du Levant. »

L'ammoniaque libre, mais en dissolution, était connu de Basile Valentin, qui la préparait en traitant l'esprit de corne de cerf, c'est-à-dire le sel ammoniac par une terre alcaline.

Kunckel obtenait l'ammoniaque en traitant le sel ammoniac par la chaux.

Le gaz ammoniac fut découvert en 1774 par Priestley, en traitant le sel ammoniac par la chaux et en recueillant le gaz qui se dégageait sur la cuve à mercure. « Après que j'eus fait la découverte de l'*air acide* (ainsi qu'on peut appeler la vapeur de l'esprit de sel), dit Priestley, et que je l'eus soumis aux expériences dont j'ai rendu compte, il me vint en idée que, au moyen d'un procédé semblable à celui par lequel j'avais obtenu un *air acide* de l'esprit de sel, je pourrais tirer un *air alcalin* des substances qui contiennent de l'alcali volatil.

« En conséquence, je mis de l'esprit volatil de sel ammoniac dans une fiole

mince, et l'ayant échauffée avec la flamme d'une chandelle, je trouvai tout de suite qu'il s'en élevait une vapeur abondante. Je la reçus dans un vaisseau rempli de mercure et plongé dans ce métal ; elle demeura sous la forme d'un air transparent et permanent, qui ne fut point du tout condensé par le froid ; en sorte que je fus aussi en état de faire des expériences sur cet air, que je l'avais été auparavant d'en faire sur l'air acide, les circonstances étant tout aussi favorables.

« J'obtins cet air, avec la même facilité, de l'esprit de corne de cerf et du sel volatil, soit fluide, soit concret, c'est-à-dire des sels alcalis volatils qui sont produits par la distillation du sel ammoniac avec les alcalis fixes. Mais je reconnus bientôt que l'air alcalin que j'obtenais dans ce cas n'était pas pur, car l'air fixe (a. carbonique), qui entrait dans la composition de mes matières, était chassé en même temps que l'air alcalin, et se réunissant dans le tuyau de verre par lequel ils passaient, ils l'engorgeaient et occasionnaient souvent la rupture de mes vaisseaux.

« J'avais cependant besoin d'obtenir cet air en plus grande quantité ; et cette méthode étant dispendieuse, il me vint en idée que je pourrais sans doute obtenir aisément et commodément l'air alcalin, des matériaux mêmes mêlés dans les proportions que les chimistes ont trouvées par expériences les plus favorables à la production de l'esprit volatil de sel ammoniac. Conformément à cette idée, je mêlai une partie de sel ammoniac avec trois parties de chaux éteinte, et ayant rempli une fiole de ce mélange, je trouvai qu'il répondait parfaitement à mon dessein. La chaleur d'une chandelle chassa de ce mélange une prodigieuse quantité d'air alcalin, et les mêmes matériaux (autant qu'il en fallait pour remplir une fiole d'une once) m'ont toujours servi fort longtemps sans être renouvelés, surtout lorsque, au lieu d'une fiole de verre, j'ai fait usage d'un petit tuyau de fer que j'ai trouvé beaucoup plus commode.

« Comme il commence bientôt à s'élever de l'eau dans ce procédé, il est nécessaire, si l'on a l'intention de faire passer l'air parfaitement sec dans le vaisseau plein de mercure, d'avoir un petit vase pour recevoir cette eau, qui est l'esprit volatil ordinaire de sel ammoniac. Ce petit vase sera interposé entre le vaisseau qui contient les matériaux préparés pour la production de l'air, et celui dans lequel l'air doit être reçu. »

Schéele et Bergman sont les premiers chimistes qui cherchèrent à déterminer la composition de l'ammoniaque.

Schéele remarqua que l'ammoniaque est décomposée par l'oxyde d'or, l'oxyde de mercure et certains autres oxydes ; il en retira, dans ces différentes décompositions, un *gaz phlogistiqué*. « En général, dit-il, toutes les fois qu'un gaz attire le phlogistique de l'ammoniaque, l'une de ses parties constituantes, on obtient toujours une espèce d'air. »

Bergman conclut de ses propres expériences sur l'or fulminant, et de celles de Schéele, que l'ammoniaque contient du *phlogistique*, et que, lorsque ce principe lui est ôté par une attraction supérieure, il s'en dégage un fluide élastique d'une nature particulière, qui constitue probablement l'autre partie de l'ammoniaque.

Kirvan dit également, dans ses notes sur le *Traité de l'air et du feu* de Schéele, que l'oxyde d'or enlève le phlogistique à l'ammoniaque, et qu'il se forme subitement une sorte d'air qui, en vertu de ses propriétés découvertes par Schéele, est un air phlogistiqué.

Priestley constata qu'on changeait le gaz ammoniac en gaz inflammable par l'étincelle électrique. « En faisant l'explosion électrique dans une petite quantité d'air alcalin, dit-il, j'observai que chaque corps ajoutait considérablement à la quantité d'air ; et lorsque j'y introduisis de l'eau, il resta d'air non absorbé précisément autant que les explosions en avaient ajouté. Je fis alors environ cent explosions de la même jarre dans une plus grande quantité d'air alcalin ; après quoi il en resta assez de non absorbé par l'eau, pour que je pusse examiner ce résidu avec la plus grande précision. Il n'affecta l'air commun ni ne fut affecté par l'air nitreux, et il était aussi fortement inflammable qu'aucun air que j'eusse jamais examiné. »

Ce fut Berthollet qui, en 1785, détermina la composition exacte de l'ammoniaque. « J'ai pensé, dit Berthollet, qu'en revivifiant un oxyde métallique par l'ammoniaque, l'hydrogène, dont l'existence était prouvée dans l'ammoniaque par mes premières expériences, devait former de l'eau en se combinant avec l'oxygène des oxydes métalliques, et que par là l'azote devait être mis en liberté. J'ai dissous du cuivre dans l'ammoniaque ; j'ai fait sécher avec soin le sel résultant de cette combinaison ; je l'ai mis dans un tube de verre scellé à l'une de ses extrémités et recourbé par l'autre, de manière à s'adapter à l'appareil hydro-pneumatique ; en l'exposant ainsi à l'action de la chaleur, il s'en est dégagé de l'eau ; le cuivre s'est complètement revivifié, et j'ai obtenu du gaz azote. L'eau retenait une portion d'ammoniaque non décomposée, qui tenait encore un peu d'oxyde de cuivre en dissolution......

« Mais j'ai cherché à déterminer les proportions des principes de l'ammoniaque par une méthode plus directe et plus précise. J'ai décomposé l'ammoniaque par le moyen de l'étincelle électrique, ainsi que l'a fait M. Priestley, et comme je désirais mettre beaucoup de précision dans cette expérience, j'ai prié M. Saron de vouloir bien y concourir.

« Nous avons fait du gaz ammoniacal avec un mélange d'une partie de muriate ammoniacal (sel ammoniac) et trois parties de chaux nouvellement calcinée, de manière qu'il devait être dépourvu d'eau : nous avons pris les précautions nécessaires, pour qu'il fût bien pur ; nous l'avons introduit dans un tube de verre garni d'un excitateur ; l'espace qu'il occupait, toutes corrections faites, a été évalué par le moyen de l'eau à dix-sept pouces cubes. On l'a électrisé jusqu'à ce que l'augmentation du volume n'ait plus été sensible : après cela, on a introduit une petite quantité d'eau dans le tube, et on n'y a point reconnu d'absorption, quoiqu'on l'ait agité, de sorte que le gaz ammoniac a paru entièrement décomposé. L'augmentation de son volume a été de seize pouces cubes ; ensuite on a introduit ce gaz dans l'eudiomètre de M. Volta, en mêlant successivement chaque mesure avec de l'air vital, et en faisant détoner après chaque addition de la manière suivante :

1° Deux mesures d'air vital (oxygène).
Une mesure de gaz ammoniac décomposé.
2° Une mesure d'air vital.
Une mesure de gaz.
3° Deux mesures d'air vital.
Une mesure de gaz.
4° Une mesure de gaz.

« En total, cinq mesures d'air vital, et quatre mesures de gaz résidu du gaz ammoniac décomposé par l'électricité.

« Ces neuf mesures ont été réduites à 4,6, de sorte qu'il y a eu 4,4 détruites. On a eu l'attention dans cette expérience de mettre une surabondance d'air vital, pour être sûr de détruire toute la partie combustible; mais on sait que la combustion fait disparaître à peu près 145 mesures de gaz hydrogène contre 74 d'air vital. Il résulte de là que les 4,4 détruites, en présentaient 2,9 de gaz hydrogène, et 1,5 d'air vital. Donc les 4 mesures du gaz électrisé qu'on essayait, représentaient 2,9 de gaz hydrogène, et 1,1 d'azote. »

Les nombres exacts pour la composition en volume du gaz ammoniac, sont les suivants :

Hydrogène	3 volumes
Azote	1 volume.

Ammonium. — L'amalgame d'ammonium a été découvert en même temps par Berzélius et de Pontin, d'une part, et par Seebeck, de l'autre.

Seebeck d'Iéna, constata en 1808, c'est-à-dire peu de temps après la publication des expériences de Davy sur l'action que le courant électrique exerce sur les alcalis, que le carbonate d'ammoniaque solide et légèrement humecté soumis à l'influence de l'électricité, le mercure touchant le pôle négatif, et le sel le pôle positif, donne un amalgame.

Cette expérience fut reprise par Tromsdorf à Erfurt. Tous deux constatèrent que cet amalgame se décompose au contact de l'eau, moins rapidement que les amalgames des métaux alcalins, et que l'eau renferme ensuite de l'ammoniaque.

Berzélius et de Pontin, en essayant l'action de la pile sur une solution d'ammoniaque, obtinrent le même amalgame ; ils virent qu'au contact de l'eau, cet amalgame donne naissance à de l'ammoniaque et à de l'hydrogène, tandis que le mercure redevient libre. Ils en conclurent que l'ammoniaque était analogue aux oxydes des métaux alcalins, et que l'amalgame ammoniacal était une combinaison de mercure et de la base désoxygénée de l'ammoniaque.

Davy, après avoir reçu communication des expériences de Berzélius et de Pontin, ainsi que de celles de Seebeck, les répéta la même année et modifia le mode de préparation de cet amalgame. « Je fis, dit-il, une cavité dans un morceau de muriate d'ammoniaque (sel ammoniac) ; et j'y introduisis un globule de mercure pesant 50 grains. Le muriate fut ensuite légèrement mouillé, pour le rendre conducteur, et on le plaça sur une lame de platine mise à l'état positif dans le circuit d'une forte batterie. Le mercure fut porté à l'état négatif par

le moyen d'un fil de platine. Alors l'action du sel commença immédiatement ; il se manifesta une forte effervescence avec beaucoup de chaleur. Le globule, en peu de minutes, se trouva agrandi au quintuple de ses premières dimensions, et ressemblait à un amalgame de zinc ; des cristallisations métalliques en partaient comme d'un centre et rongeaient le corps du sel. Elles y formaient une sorte d'arborisation qui se colorait souvent à ses points de contact avec le muriate, et qui, lorsque la communication était détruite, disparaissait rapidement en émettant des fumées ammoniacales, et reproduisant le mercure.......

« Plus on considère les propriétés de l'amalgame obtenu de l'ammoniaque, et plus elles paraissent extraordinaires.

« Le mercure, par sa combinaison avec environ $\frac{1}{12000}$ de son poids d'une matière nouvelle, est rendu solide ; cependant sa pesanteur spécifique diminue de 13,5 à moins de 3, et il conserve tous ses caractères métalliques : sa couleur, son éclat, son opacité, son pouvoir conducteur, restent inaltérés.

« Il est à peine concevable qu'une substance formant avec le mercure un si parfait amalgame ne soit pas métallique dans sa propre nature ; je la nommerai *ammonium*, dans la vue de faciliter la discussion qui la concerne.

« Mais de quoi les propriétés métalliques de l'ammonium dépendent-elles ?

« L'hydrogène et l'azote sont-ils des métaux en état aériforme, ou des corps du même caractère aux températures ordinaires de l'atmosphère, qu'auraient le zinc et le mercure à la chaleur de l'ignition ?

« Ou bien ces gaz, dans leur forme ordinaire, sont-ils des oxydes qui deviennent métaux par désoxydation ?

« Ou encore, sont-ils de simples corps non-métalliques dans leur propre nature, mais capables de former un métal dans leur état désoxygéné, et un alcali dans leur état oxygéné ?

« Ces problèmes, dont le second m'a été proposé par M. Cavendish, et le dernier appartient à M. Berzélius, offrent les plus importants objets de recherches. »

Davy chercha à isoler l'ammonium, en soumettant l'amalgame à la distillation à l'abri de l'air, mais il ne put jamais en retirer que du mercure, de l'hydrogène et de l'ammoniaque. Il attribuait son insuccès à la destruction de l'ammonium par une quantité d'eau imperceptible ; c'est ainsi qu'il expliquait la production de l'hydrogène et de l'ammoniaque dans la distillation de l'amalgame.

Considérant l'ammoniaque comme un oxyde d'ammonium, il pensa que l'on pourrait peut-être obtenir ce métal par l'action d'un réducteur tel que le potassium. En effet, il constata que l'amalgame pouvait prendre naissance, sans l'intervention du courant électrique, par l'action de l'amalgame de potassium sur le chlorhydrate d'ammoniaque, l'amalgame liquide étant versé dans une coupelle de ce sel légèrement humecté.

Dès que la théorie de Davy fut connue en France, Berthollet fils fit des expériences pour savoir si l'ammoniaque contenait réellement de l'oxygène, mais il ne put trouver dans cet alcali que de l'hydrogène et de l'azote (1808).

En 1809, Gay-Lussac et Thénard répétèrent les expériences de Davy, et cherchèrent à déterminer la nature de l'amalgame d'ammonium d'après les produits

de sa décomposition. « Après avoir reproduit l'amalgame ammoniacal, disent-ils, nous nous sommes occupés de rechercher des moyens pour en déterminer la nature. Les plus directs et les plus exacts que nous ayons trouvés, sont de bien sécher l'amalgame aussitôt qu'il est fait, et de le verser dans un petit flacon de verre long et étroit, bien sec et rempli d'air, et de l'y agiter pendant quelques minutes ; par ce moyen on le détruit sur le champ. Les corps qui le constituent se séparent et reprennent leur état ordinaire ; l'un de ces corps est déjà connu, c'est le mercure, qu'on voit tout de suite redevenir liquide et très dense ; les deux autres sont l'hydrogène et l'ammoniaque qui repassent à l'état de gaz, se mêlent avec l'air du flacon sans l'altérer en aucune manière, ainsi que nous nous en sommes assurés au moyen de l'eudiomètre de Volta. On doit donc conclure de là, que l'amalgame ammoniacal formé de mercure, d'hydrogène et d'ammoniaque, ne peut exister que sous l'influence électrique, et que par conséquent ses principes constituants ont peu d'affinité les uns pour les autres.

« Ces expériences suffisent sans doute pour prouver que l'amalgame d'ammoniaque n'est point une combinaison de mercure et d'un métal, base de l'ammoniaque; car s'il n'en était pas ainsi, où ce métal aurait-il pris l'oxygène nécessaire pour reformer l'ammoniaque? Est-ce dans l'air, comme le prétend M. Davy; mais nous avons fait voir précédemment que l'air n'est point décomposé par l'amalgame d'ammoniaqne; est-ce dans un peu d'eau qui pourrait rester adhérente à l'amalgame, comme le prétend encore M. Davy ; mais l'amalgame ayant la consistance de beurre, on peut n'en prendre que les portions intérieures, surtout en abaissant sa température à zéro, et les résultats sont encore les mêmes. »

Gay-Lussac et Thénard admirent que l'amalgame d'ammonium était composé de mercure, d'hydrogène et d'ammoniaque.

Davy leur répondit que l'oxygène, qui se fixait sur le métal pour reproduire l'ammoniaque, provenait d'une petite quantité d'eau qu'il était impossible, malgré tous les soins, de séparer de l'amalgame ; l'hydrogène de cette eau se mêlait alors avec l'ammoniaque reconstituée.

Gay-Lussac et Thénard cherchèrent ensuite à déterminer quantitativement les principes constituants de l'amalgame d'ammonium, et notamment l'hydrogène. Mais ils n'obtinrent d'abord que des résultats inexacts. A la suite de la réponse de Davy, ils reprirent cette détermination sur l'amalgame préparé avec le chlorhydrate d'ammoniaque solide, en évitant avec le plus grand soin la présence de l'eau dans les vases. Ils obtinrent ainsi des résultats plus rapprochés, soit 2 vol., 5 de gaz ammoniac pour 1 d'hydrogène.

Si l'amalgame d'ammonium renferme véritablement de l'ammonium AzH^4, il doit par sa décomposition donner 4 vol. de gaz amnoniac et 2 vol. d'hydrogène.

M. Landolt a cherché récemment à déterminer le rapport de l'hydrogène au gaz ammoniac, tels qu'ils existent dans l'amalgame d'ammonium obtenu par l'électrolyse.

Il traita cet amalgame, rapidement lavé à l'eau froide, par de l'acide sulfurique titré, en recueillant le gaz hydrogène qui se dégage et titrant la quantité d'acide non saturé par l'ammoniaque. Il trouva ainsi $2^{vol.},15$ à $2^{vol.},40$ de gaz ammoniac pour 1 vol. d'hydrogène, nombres qui se rapprochent de ceux

obtenus par Gay-Lussac et Thénard; la différence qu'ils présentent avec les nombres indiqués par la théorie, tient à ce que l'eau qui sert à laver l'amalgame dissout toujours un peu d'ammoniaque, tandis qu'une petite quantité d'hydrogène se dégage.

Il faut donc admettre que ces gaz sont combinés au mercure dans le rapport qui correspond à la composition de l'ammonium AzH^4.

CHLORURE D'AZOTE

Le chlorure d'azote a été découvert, en 1811, par Dulong; cette découverte coûta un œil et un doigt au chimiste français. « J'ai obtenu, dit Dulong, pour la première fois, cette substance dans le mois d'octobre 1811. Les suites de l'accident grave qui m'arriva en la préparant, ne me permirent de reprendre mes travaux que dans le courant de février 1812. J'en déterminai alors la nature, et je fis les expériences qui sont rapportées dans ce mémoire [1]. A cette époque, j'en communiquai les résultats à MM. Berthollet, Gay-Lussac et Thénard, et à plusieurs autres personnes. La chaleur de la saison m'empêcha de continuer mes recherches pendant l'été; je voulais reprendre ce sujet pour le compléter, dans le mois d'octobre dernier; mais ayant été blessé pour la seconde fois avant d'avoir pu terminer une seule expérience, je me suis décidé à publier les résultats des observations que j'ai faites l'hiver précédent. »

Voici les principaux passages du mémoire de Dulong :

« Lorsque l'azote et l'acide muriatique oxygéné (chlore) sont tous deux à l'état de gaz, on ne peut parvenir à les combiner par aucun moyen. Mais si l'on présente l'azote, déjà engagé dans une combinaison, à l'acide muriatique oxygéné dissous dans l'eau, ces deux corps se trouvant alors dans les circonstances les plus favorables à l'union de deux fluides élastiques, entrent en combinaison, si la température n'est pas trop élevée. Toutes ces conditions se trouvent remplies dans l'expérience suivante.

« J'ai fait passer un courant de gaz acide muriatique oxygéné dans une dissolution de 100 gr. de muriate d'ammoniaque (sel ammoniac) dans 20 parties d'eau. Le gaz était beaucoup plus rapidement absorbé qu'il ne l'aurait été par l'eau pure. Le liquide prit bientôt la couleur d'une dissolution d'acide oxymuriatique (chlore); on vit alors une grande quantité de bulles s'élever de toutes les parois du vase. Deux heures environ après le commencement de l'expérience, on aperçut des nuages blancs qui s'étendaient dans toute la masse; le liquide se troubla de plus en plus et finit par devenir tout à fait opaque. On remarqua bientôt sur le fond du vase des globules d'un liquide jaune qui se rassemblaient en une seule masse, et qui ne se mêlaient point avec la dissolution.

« Si le gaz ne passe pas trop rapidement, il est entièrement absorbé; celui qui

[1] *Mémoire sur une nouvelle substance détonante*, lu à l'Institut le 7 janvier 1813 et inséré dans les *Mémoires de la Société d'Arcueil*, tome III.

se dégage à l'extrémité de l'appareil est incolore et répand une odeur très différente de celle de l'acide muriatique oxygéné.

« La température la plus convenable au succès de l'expérience est de 7 à 8° centigrades ; à une température plus élevée, la liqueur se détruit trop promptement; à une température plus basse, l'acide muriatique oxygéné se congèle et n'agit plus. Les proportions d'eau et de sel ci-dessus indiquées sont aussi celles qui réussissent le mieux.

« Cette substance se présente constamment sous la forme d'une huile d'une couleur jaune fauve. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau, et même que celle d'une dissolution saturée de muriate de soude.

« Exposée à l'air, elle s'évapore assez promptement sans laisser aucun résidu. Lorsqu'on respire l'air chargé de cette vapeur, on ressent dans les narines, la gorge et les yeux une cuisson insupportable, et la respiration devient promptement douloureuse...

« Soumise à une température de 30 à 35° cent., elle détone avec une violence extrême. Un décigramme de cette substance produit dans l'air libre une explosion plus forte que celle d'un mousquet. »

Dulong détermina de la façon suivante la composition de ce corps :

« On a placé au fond d'un bocal rempli d'eau quelques morceaux de fil de cuivre roulés en spirale. Le bouchon du flacon portait deux tubes, l'un destiné à recueillir les gaz, et l'autre à introduire la liqueur détonante. Pour prévenir tout accident, l'appareil était tellement disposé, que la liqueur ne pouvait être en contact avec le métal que par une surface peu étendue.

« De cette manière, la décomposition s'est opérée lentement, et l'on a pu recueillir les produits. Tant qu'il y a eu de la liqueur visible, il s'est dégagé du gaz azote pur. L'eau du flacon est devenue d'un vert-bleuâtre ; elle avait toutes les propriétés d'une dissolution de muriate de cuivre au maximum. Enfin, il y avait au fond du flacon une substance blanche pulvérulente qui a été reconnue pour du muriate de cuivre au minimum. »

Au mois de septembre 1812, H. Davy reçut une lettre d'Ampère dans laquelle il lui annonçait la découverte du chlorure d'azote. « Vous avez sans doute appris, lui disait-il, la découverte qu'on a fait à Paris, il y a près d'un an, d'une combinaison de gaz azote et de chlorine (chlore), qui a l'apparence d'huile, plus pesante que l'eau, et qui détone avec toute la violence des métaux fulminants à la simple chaleur de la main, ce qui a privé d'un œil et d'un doigt l'auteur de la découverte. » Davy conçut alors la pensée d'exécuter une suite d'expériences dans le but de préparer le chlorure d'azote ; mais avant qu'il les eût commencées, Children lui rappela que Burton, à Cambridge, avait observé, environ un an auparavant, la formation d'une substance huileuse, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'azotate d'ammoniaque. Davy dirigea alors ses expériences dans cette voie ; il obtint le chlorure d'azote et examina ses propriétés.

Dulong, à la fin de son mémoire, annonce que, par suite de la perte de temps que lui ont causé ses deux accidents et du danger qui accompagne les expériences sur cette substance, il renonce à de nouvelles recherches. « Je regrette

d'autant moins, ajoute-t-il, de ne pas les avoir poussées plus loin, que j'ai appris, il y a quelques jours, par des lettres particulières, que MM. Berthollet et Gay-Lussac ont eu la bonté de me communiquer, que M. Davy ayant eu connaissance du procédé par lequel j'ai obtenu cette substance, ce célèbre chimiste en avait fait l'objet de ses recherches. On doit attendre d'un observateur aussi habile un examen beaucoup plus approfondi de cette matière. »

IODURE D'AZOTE

« L'azote ne se combine pas directement avec l'iode, dit Gay-Lussac dans son célèbre Mémoire sur l'iode (1814) ; ce n'est qu'au moyen de l'ammoniaque qu'on obtient cette combinaison, dont on doit la découverte à M. Courtois, et que je désignerai par le nom d'iodure d'azote. Elle a été analysée par M. Colin, et je vais exposer succinctement, d'après lui, les circonstances de sa formation et sa nature.

« Si l'on fait arriver du gaz ammoniacal sec sur l'iode, il se forme sur-le-champ un liquide visqueux très éclatant, d'un brun noir qui, à mesure qu'il se sature d'ammoniaque, perd de son éclat et de sa viscosité. Il ne se dégage aucun gaz pendant la formation de ce composé qu'on doit désigner par le nom d'iodure d'ammoniaque. Il n'est point fulminant, et en le dissolvant dans l'eau, une portion de l'ammoniaque se décompose : son hydrogène donne naissance à de l'acide hydriodique, et son azote se combine à une portion d'iode et forme la poudre fulminante. On obtient directement l'iodure d'azote en mettant l'iode en poudre très fine dans une dissolution d'ammoniaque ; c'est même le meilleur moyen de le préparer. Puisque l'eau ne se décompose pas, il paraît qu'elle ne concourt dans la production de cet iodure qu'en déterminant par son affinité la formation de l'hydriodate d'ammoniaque.

« L'iodure d'azote est pulvérulent et d'un brun noir, il détone par le plus léger choc et par la chaleur, avec une faible lumière violette. Souvent je l'ai vu détoner spontanément lorsqu'il a été bien préparé. En le mettant dans la potasse, il se dégage aussitôt de l'azote, et l'on obtient dans la dissolution les mêmes produits que donne l'iode avec cet alcali. L'hydriodate d'ammoniaque qui a la propriété de dissoudre beaucoup d'iode, décompose peu à peu la poudre fulminante et laisse dégager l'azote. L'eau même a cette propriété, quoiqu'à un degré beaucoup plus faible, et M. Courtois l'avait reconnu depuis longtemps. Les éléments de l'iodure d'azote sont donc très peu condensés ; ce n'est qu'avec de grandes précautions qu'on doit le préparer, et il est prudent de n'en point conserver. »

PHOSPHORE

Le phosphore fut découvert accidentellement, en 1669, par Brand, chimiste de Hambourg, en s'occupant des moyens de trouver, dans l'urine humaine, un liquide capable de convertir l'argent en or.

Kunckel, chimiste allemand, se renditsur ces entrefaites à Hambourg, et se mit en rapport avec Brand. Nous allons emprunter à l'*Histoire de la chimie* du Dr Hœfer la narration faite par Kunckel lui-même, des relations qu'il eut à Hambourg avec Brand.

« Quelques semaines après la découverte du phosphore de Baudoin (azotate de chaux calciné), je fus obligé de faire un voyage à Hambourg. J'avais emporté avec moi un de ces têts luisants, pour le montrer à un de mes amis. Celui-ci, sans paraître étonné, me dit : « Il y a dans notre ville un homme qui se nomme le docteur Brand ; c'est un négociant ruiné qui, se livrant à l'étude de la médecine, a dernièrement découvert quelque chose qui luit constamment dans l'obscurité ». Il me fit faire connaissance avec Brand. Comme celui-ci venait de donner à un de ses amis la petite quantité de phosphore qu'il avait préparée, il fallait me rendre chez cet ami pour voir le corps luisant récemment découvert. Mais plus je me montrais curieux d'en connaître la préparation, plus ces hommes se tenaient sur la réserve. Dans cet intervalle, j'envoyai à M. Krafft, à Dresde, une lettre par laquelle je lui fis part de toutes ces nouvelles. Krafft, sans me répondre, se met aussitôt en route, arrive à Hambourg, et, sans que je me doute seulement de sa présence dans cette ville, il achète le secret de la préparation du phosphore pour 200 thalers (environ 750 francs), à la condition de ne point me le dire, à moi. Je me présentai plus tard chez Brand, précisément au moment où il était en conférence avec Krafft. Brand sortit de sa chambre et s'excusa de ce qu'il ne pouvait pas me recevoir, alléguant que sa femme était malade, et qu'il y avait encore une autre personne chez lui. « D'ailleurs il me serait, ajouta-t-il. impossible de vous communiquer mon procédé ; car, ayant depuis essayé plusieurs fois, je n'ai plus réussi ». Il fallut donc, bon gré mal gré, me préparer à quitter Hambourg sans avoir rien obtenu.

« Avant mon départ, je rencontre par hasard M. Krafft, auquel je raconte naïvement tout ce qu'il m'était arrivé. Celui-ci m'assura que je n'obtiendrai jamais rien de M. Brand, qui est, me disait-il, un homme très entêté. Je ne savais pas alors que Brand s'était déjà engagé envers Krafft, par un serment, à ne communiquer son procédé à personne. Je partis donc comme j'étais venu.

« De Wittemberg j'écrivis à Brand, en le priant itérativement de me faire connaître son secret. Mais il me répondit qu'il ne pouvait plus le retrouver. Je lui écrivis encore une fois, en insistant de nouveau. Il me répondit alors qu'il avait, par l'inspiration divine, retrouvé son art ; mais qu'il lui était impossible de me le communiquer. Enfin, je lui adressai une dernière lettre dans laquelle je lui apprenais que j'allais moi-même, de mon côté, me livrer à des recherches assidues, et que, si j'arrivais à mon but, je ne lui en aurais aucune reconnaissance.

Car je savais que Brand avait travaillé sur l'urine, et que c'était de là probablement qu'il avait tiré son phosphore.

« A cette lettre il me fit la réponse suivante : « J'ai reçu la lettre de monsieur, « et je vois avec regret qu'il est d'assez mauvaise humeur, etc. J'ai vendu ma « découverte à Krafft pour la somme de 200 thalers. J'ai appris depuis lors que « Krafft a obtenu une gratification de la cour de Hanovre. Si je ne suis pas content « de lui, je m'empresserai de traiter avec vous. Dans le cas où vous iriez vous-« même découvrir mon secret, je vous rappellerai votre promesse, votre serment».

« Cela avait-il le sens commun ? Jamais de la vie je n'avais sollicité un homme avec des prières aussi instantes que ce M. Brand, qui se donne le titre de *doctor medicinæ et philosophiæ*, et il a encore l'audace de me demander une somme d'argent, si je parvenais moi-même à faire la découverte que je l'avais tant supplié de me communiquer !

« Enfin, de guerre lasse, je me mis moi-même à l'œuvre. Rien ne me coûta ; et, au bout de quelques semaines, je fus assez heureux pour trouver, à mon tour, le phosphore de Brand. Voilà, mon cher lecteur, toute l'histoire du phosphore : on voit par là que Brand ne m'en a pas enseigné la préparation.

« J'ai, depuis ce temps, appris que ce docteur tudesque s'est exhalé en invectives contre moi. Mais que faire d'un si pauvre docteur qui a complètement négligé ses études, et qui ne sait pas même un mot de latin ? Car je me rappelle un jour que son enfant s'étant fait une égratignure au visage, je recommandai au père de mettre sur la plaie *oleum ceræ*. Qu'est-ce que cela ? me dit-il. — Du cérat, lui répondis-je. — Ben, ben, reprit-il dans son patois hambourgeois (bas-Saxon), j'aurai dû y penser plutôt. — C'est pour cela que je l'appelle le *docteur tudesque*. Son secret devint bientôt si vulgaire, qu'il le vendit, par besoin, à d'autres personnes, pour 10 thalers (environ 35 fr.). Il l'avait, entre autres, fait connaître à un Italien qui, étant venu à Berlin, l'apprenait à son tour à tout le monde pour 5 thalers (environ 18 fr.).

« Quant à moi, je fais ce que personne ne sait encore : mon phosphore est pur et transparent comme du cristal, et d'une grande force.

« Mais je n'en fais plus maintenant, parce qu'il peut donner lieu à beaucoup d'accidents. »

Comme Kunckel ne décrit pas, dans son *Laboratorium*, la préparation du phosphore, ajoute le Dr Hœfer, afin de ne pas devenir, ainsi qu'il le dit lui-même, la cause indirecte de beaucoup d'accidents, nous allons décrire, d'après Homberg, *la manière de faire le phosphore brillant de Kunckel*. Voici en quels termes Homberg décrit le procédé de Kunckel, qu'il répéta dans le laboratoire de l'Académie des sciences :

« Prenez de l'urine fraîche, tant que vous voudrez ; faites-la évaporer sur un petit feu jusqu'à ce qu'il reste une matière noire qui soit presque sèche. Mettez cette matière noire putréfier dans une cave durant trois ou quatre mois, et puis prenez-en deux livres et mêlez-les bien avec le double de même sable ou de bol. Mettez ce mélange dans une bonne cornue de grès lutée ; et, ayant versé une pinte ou deux d'eau commune dans un récipient de verre qui ait le col un peu long, adaptez la cornue à ce récipient et placez-là au feu nu. Donnez au com-

mencement un petit feu pendant deux heures, puis augmenter le feu peu à peu, jusqu'à ce qu'il soit très violent, et continuez ce feu violent trois heures de suite. Au bout de ces trois heures, il passera dans le récipient d'abord un peu de phlegme, puis un peu de sel volatil, ensuite beaucoup d'huile noire et puante; et enfin la matière du phosphore viendra en forme de nuées blanches qui s'attacheront aux parois du récipient comme une petite pellicule jaune, ou bien elle tombera au fond du récipient en forme de sable fort menu. Alors il faut laisser éteindre le feu et ne pas ôter le récipient, de peur que le feu ne se mette au phosphore, si on lui donnait de l'air pendant que le récipient qui le contient est encore chaud. Pour réduire ces petits grains en morceaux, on les met dans une petite lingotière de fer blanc; et, ayant versé de l'eau sur ces grains, on chauffe la lingotière pour les faire fondre comme de la cire. Alors on verse de l'eau froide dessus, jusqu'à ce que la matière du phosphore soit coagulée en un bâton dur qui ressemble à de la cire jaune ».

De son côté, Boyle, par des travaux habilement dirigés, prépara aussi le phosphore. sans avoir eu connaissance du procédé de Krafft, quoique celui-ci eut déclaré à Stahl avoir communiqué son secret au célèbre chimiste anglais.

« Mais, dit Thomson, l'assertion d'un trafiquant de secrets, qui avait trompé son ami, ne peut pas prévaloir sur l'affirmation de Boyle, qui était non seulement un des plus grands philosophes, mais encore un des hommes les plus vertueux de son siècle; et Boyle assure positivement qu'il a fait la découverte du phosphore avant d'avoir eu connaissance du procédé de Brand. »

« Krafft montra (c'est Boyle qui parle) à Sa Majesté (Charles II) deux espèces de phosphores : l'un était solide, de l'aspect d'une gomme jaune; l'autre était liquide; celui-ci ne me paraissait être qu'une dissolution du premier... Après avoir vu moi-même ce corps singulier, je me mis à songer par quel moyen on pourrait parvenir à la préparer artificiellement. M. Kraft ne me donna, en retour d'un secret que je lui avais appris, qu'une légère indication, en me disant que la principale matière de son phosphore était quelque chose qui appartenait au corps humain. »

Après de nombreuses recherches inutiles, Boyle parvint à se procurer quelques petits fragments de ce nouveau corps; ils étaient de la grosseur d'un pois, transparents et incolores. Pour le préparer, Boyle avait évaporé, jusqu'à consistance d'extrait, de l'urine humaine putréfiée, puis soumis le résidu à la distillation avec trois fois son poids de sable très fin, dans une forte cornue à laquelle était adapté un grand récipient en partie rempli d'eau. Après avoir luté les jointures, il chauffa à feu nu pendant cinq ou six heures, afin de chasser d'abord l'eau; il poussa ensuite le feu pendant cinq ou six heures à un degré très intense. D'abondantes vapeurs blanches, semblables à celles qui se forment pendant la distillation de l'huile de vitriol, prirent naissance; enfin, au moment du maximum de chaleur, il passa dans le récipient une substance assez dense, qui se rassembla, sous forme solide, au fond du récipient.

« Voilà, dit le Dr Hœfer, comment Boyle rend compte du procédé qu'il avait employé pour préparer le phosphore. Comme il est le premier qui ait fait connaître publiquement la préparation de ce corps, à l'aide d'un procédé que per-

sonne ne lui avait appris, on pourrait, avec quelque justice, réclamer pour lui l'honneur de la découverte du phosphore. »

Boyle, avant de publier son procédé, l'avait révélé à son assistant, Godfrey-Hankwitz, apothicaire à Londres, qui continua pendant longtemps de fournir le phosphore à toute l'Europe ; c'est pour cette raison que ce corps fut pendant longtemps nommé par les chimistes *phosphore d'Angleterre*. D'autres chimistes avaient en vain cherché à préparer le phosphore. Quoique Homberg eût décrit, dans les Mémoires de l'Académie des sciences de 1692, le procédé de Kunckel, la préparation du phosphore n'était pas pratiquée dans les laboratoires. Mais, en 1737, un étranger vint à Paris et prépara le phosphore devant Hellot, Dufay, Geoffroy et Duhamel. Le gouvernement lui accorda une récompense pour la communication de son procédé, qui fut décrit avec détails dans les Mémoires de l'Académie des sciences (1737) par Hellot. Rouelle l'aîné fit du phosphore dans les cours qu'il ouvrit à Paris quelques années après 1737.

Le procédé de Kunckel, de Boyle et de Homberg était long, répugnant et dispendieux ; en outre, il ne donnait qu'une petite quantité de phosphore. Margraf, qui s'était livré, vers la même époque, à la recherche de ce corps, publia, peu de temps après (1743), un procédé plus prompt et plus productif, dont il devait la première idée à Henkel, qui consistait à mêler un sel de plomb avec l'urine épaissie. Il démontra, le premier, que c'était l'acide phosphorique (jusqu'alors inconnu) qui fournissait le phosphore par la calcination avec des substances réductrices. Il fonda sur cette observation le procédé de préparation suivant : l'urine putréfiée évaporée en consistance d'extrait (9 à 10 parties) est mélangée avec le chlorure de plomb, résultant de la calcination d'un mélange de 4 parties de minium avec 2 parties de sel ammoniac et avec $^1/_2$ partie de charbon pulvérisé. Ce mélange est chauffé dans un vase en fonte, en agitant constamment, jusqu'à transformation en une poudre noire. Celle-ci est ensuite soumise, dans une cornue en grès, à la distillation.

Trente années se passèrent ensuite sans qu'aucune modification remarquable fut apportée à l'extraction du phosphore ; on n'en préparait que rarement, difficilement et en petites quantités dans les laboratoires; il n'était encore qu'un simple objet de curiosité. Mais, en 1774, Gahn constata la présence de l'acide phosphorique dans les os, et Schéele indiqua un procédé commode de l'en extraire (publié, en 1775, dans la *Gazette sanitaire de Bouillon*). Ce mode de préparation consistait à dissoudre les os calcinés dans l'acide nitrique faible, à précipiter la chaux par l'acide sulfurique, à filtrer, à évaporer en séparant avec soin la petite quantité de sulfate de chaux dissous qui se précipitait, à mélanger la liqueur sirupeuse avec du charbon pulvérisé, à dessécher et calciner dans une cornue de grès.

Ce procédé fut modifié avantageusement par Nicolas, et ensuite par Pelletier. Ils traitaient une demi-partie d'os calciné par une partie d'acide sulfurique étendu de 8 à 10 parties d'eau ; après séparation du sulfate de chaux, la solution était évaporée presque jusqu'à siccité, mélangée avec du charbon pulvérisé, et le tout était calciné dans une cornue en terre.

Creil, Chaptal, Richter indiquèrent, un peu plus tard, quelques recettes qui ne différaient de la méthode précédente que par les proportions d'acide sulfurique et de charbon.

En 1797, Fourcroy et Vauquelin montrèrent qu'aucun acide, même l'acide sulfurique, ne peut enlever toute la chaux à l'acide phosphorique ; que le liquide acide, séparé du sulfate de chaux, était encore un phosphate calcaire, mais avec excès d'acide phosphorique, *un phosphate acidulé de chaux*, et que ce n'était que cet excès d'acide phosphorique qui était réduit par le charbon. Ils proposèrent alors de traiter 100 parties d'os calcinés et pulvérisés par 400 parties d'eau et 40 parties d'acide sulfurique, de laisser reposer pendant 24 heures, de filtrer, de laver le sulfate de chaux et de précipiter la liqueur claire par une solution d'acétate de plomb. Le précipité de phosphate de plomb bien lavé était séché et mélangé avec $^1/_6$ ou $^1/_5$ de son poids de charbon en poudre. Le tout était enfin calciné au blanc dans une cornue dont le col plongeait un peu au-dessous de la surface de l'eau du récipient.

Allumettes. — Le feu est une des choses les plus indispensables à l'homme, et l'allumette chimique, qui permet de nous procurer rapidement du feu, est une des merveilles de la civilisation moderne. Nous ne prenons pas assez garde à ce petit engin si commode, parce que nous sommes habitués dès notre enfance à son usage, mais si nous jetons un coup d'œil sur les différentes façons employées successivement par l'homme pour se procurer du feu, nous apprécierons mieux l'importance et les avantages de l'allumette chimique.

L'homme primitif obtenait du feu en frottant vivement deux morceaux de bois l'un contre l'autre. Il faisait tourner rapidement le bout pointu d'un bâton dans la cavité d'une pièce de bois sec étendu à plat sur le sol, en le roulant entre ses mains. L'extrémité du bâton fixé dans le trou de la planchette finissait par prendre feu. Il allumait ainsi des broussailles et des feuilles sèches amoncelées d'avance près du bâton tournant.

Un autre procédé pour obtenir la rotation de la baguette était celui-ci : l'opérateur se courbait vers la terre en plaçant une baguette flexible entre le sol et son corps, de manière à faire prendre à la baguette la forme d'un arc. Appliquant alors la main au centre de l'arc, il imprimait à la baguette un mouvement rapide de rotation, comme un charpentier qui fait agir un vilbrequin. Un dernier moyen, plus perfectionné que les précédents, consistait à enrouler une courroie autour de la baguette de bois, puis, tenant dans les mains les deux extrémités de la courroie et les tirant alternativement, à imprimer à cette baguette un mouvement rapide de rotation, absolument comme un serrurier fait marcher son archet.

Ces méthodes primitives, encore employées aujourd'hui par les sauvages pour se procurer du feu, sont fort pénibles et peu commodes.

Le briquet, connu de toute antiquité, l'emporte de beaucoup par la facilité de son emploi, sur les moyens indiqués ci-dessus. Ce petit instrument est resté en usage pour obtenir du feu jusqu'aux premières années du siècle actuel. Il se compose de trois parties essentielles : 1° d'une lame d'acier ; 2° d'un fragment de silex ; 3° d'une substance facilement combustible, telle que des morceaux d'étoffe carbonisée ou de l'amadou.

Lorsqu'on bat le briquet, c'est-à-dire lorsqu'on passe rapidement la lame d'acier sur le silex, les aspérités tranchantes de la pierre détachent du métal de

petites parcelles, lesquelles, échauffées par le frottement jusqu'à l'incandescence, brûlent dans l'air en s'oxydant et en formant des étincelles qui tombent sur l'amadou et l'enflamment. Au XVIe siècle, comme nous l'apprend Agricola, on se servait pour le briquet de mèches soufrées. « On fabrique, dit-il, des mèches soufrées qui, après avoir reçu l'étincelle provenant de la friction du fer et du caillou, nous servent à allumer les bois secs et les chandelles. Ces mèches soufrées consistent en fil de lin et de chanvre, en bois mince enduit de soufre. »

Cependant, le briquet n'est pas un instrument parfait. Quand il est sec, il ne faut qu'un peu d'adresse et de persévérance pour obtenir du feu ; mais, lorsqu'il est humide, il ne fonctionne plus.

En 1823, on chercha à se procurer facilement du feu au moyen du briquet à hydrogène ; mais cet appareil n'est pas aisément transportable, aussi ne parvint-il pas à remplacer le briquet à silex.

On eut alors l'idée d'utiliser la propriété que possède le phosphore de s'enflammer facilement à l'air sous l'action d'un léger frottement, et on construisit le briquet phosphorique. Cet appareil se composait d'un petit tube en verre, dans lequel on coulait du phosphore mélangé à des matières inertes, comme la magnésie, la poudre de liège, etc., qui avaient simplement pour but de le diviser. Pour obtenir du feu, on prélevait une parcelle du mélange à l'aide d'une petite tige de bois soufrée, qu'on frottait ensuite sur une surface légèrement rugueuse.

L'invention des *briquets chimiques*, que l'on fabriquait à Vienne dès 1812, constitue une phase intéressante de l'histoire des allumettes. C'était tout simplement des tiges de bois dont une extrémité était enduite de soufre et recouverte d'un mélange de chlorate de potasse et de sucre ordinaire (coloré avec du cinabre) qui, en détonant lorsqu'on les trempait dans l'acide sulfurique concentré, produisait l'inflammation de la couche de soufre sous-jacente, inflammation qui se communiquait ensuite au bois. On se servait, pour cet usage, de petits vases de verre qui renfermaient de l'amiante imbibée d'acide sulfurique. L'auteur de la découverte de ces briquets qui, jusqu'en 1844, furent les seuls en usage en Europe, est Chancel, préparateur de Thénard.

En 1830 on vendait en Angleterre, sous le nom de *Prometheans*, des préparations, dont le principe était le même. Dans un rouleau de papier mince, analogue à une cigarette, se trouvait un mélange de chlorate de potasse et de sucre ; le rouleau contenait, en outre, un petit tube en verre fermé aux deux bouts et renfermant de l'acide sulfurique. Lorsqu'on écrasait le tube de verre entre deux corps durs, l'acide sulfurique arrivait au contact de la masse inflammable et en déterminait l'inflammation. L'écrasement se faisait, en général, à l'aide d'une pierre que l'on achetait avec la préparation. Mais les *Prometheans* coûtaient cher, aussi leur usage ne se répandit-il pas beaucoup.

Les premières véritables allumettes à friction apparurent en 1832 sous le nom de *briquets à la Congrève* ; elles renfermaient sur une couche de soufre un enduit composé de une partie de chlorate de potasse et de deux parties de sulfure d'antimoine, fixé à l'aide de colle ou de gomme arabique. Pour les enflammer, on les faisait passer entre deux feuilles de papier de verre, que l'on pressait

entre les doigts. Elles n'étaient guère commodes, car souvent la préparation se détachait du petit morceau de bois et détonait entre les feuilles de papier sans allumer le bois.

On ne sait pas au juste le nom de celui qui eut le premier l'idée de substituer le phosphore au sulfure d'antimoine. D'après les recherches de Nicklès, il est certain que le phosphore fut employé à Paris dès 1805 pour confectionner des briquets. Derepas, en 1809, chercha à diminuer la grande inflammabilité du phosphore en le mélangeant avec de la magnésie, qui avait pour but, comme nous l'avons dit plus haut, de le diviser. On prétend aussi que Derosne serait le premier qui, en 1816, aurait préparé des allumettes phosphoriques à friction.

Quoi qu'il en soit, les allumettes phosphoriques apparurent, vers 1833, dans différents pays. Preshel, de Vienne, fabriqua, en 1833, des allumettes phosphoriques. Moldenhauer, de Darmstadt, fabriqua aussi des allumettes vers la même époque. En Allemagne, on considère Kammerer comme l'auteur de la découverte des allumettes phosphoriques. En Angleterre, on attribue cette invention à John Walker.

Les pâtes inflammables alors employées se composaient essentiellement de chlorate de potasse et de phosphore ; elles étaient donc excessivement inflammables, et leur transport présentait certains dangers; en outre, elles donnaient lieu, au moment de leur inflammation, à une sorte d'explosion qui avait pour effet de projeter au loin la pâte en combustion. Aussi leur usage et leur fabrication furent-ils interdits dans certaines contrées de l'Allemagne. En 1835, le chlorate de potasse fut partiellement remplacé, par Trévany, par un mélange de minium et de peroxyde de manganèse. Preshel, en 1837, le remplaça entièrement par le peroxyde de plomb brun, et Bottger, par un mélange de minium et de salpêtre, ou par un mélange de peroxyde et d'azotate de plomb.

Pour obtenir du feu avec une allumette chimique, il suffit de la frotter sur une surface sèche quelconque ; le frottement produit assez de chaleur pour enflammer le phosphore, qui, à son tour, enflamme le soufre, lequel allume le bois.

C'est le frottement qui détermine, dans tous les procédés mis en œuvre par l'homme pour se procurer du feu, l'inflammation de la matière destinée à cet usage. Mais quels progrès accomplis depuis les premiers âges de l'humanité ! Le sauvage est obligé de faire un travail pénible pour déterminer par le frottement l'inflammation d'une baguette de bois. Aujourd'hui, le bout de bois porte à son extrémité un petit fragment de phosphore, et le plus léger frottement suffit pour obtenir son inflammation.

Les allumettes ordinaires présentant certains inconvénients, on a songé à remplacer le phosphore ordinaire par le phosphore rouge. On obtient ainsi des allumettes non vénéneuses et qui ne peuvent s'enflammer que sur un frottoir spécial ; les risques d'incendie et d'empoisonnement sont donc de beaucoup diminués. C'est en Suède qu'ont été fabriquées pour la première fois les allumettes au phosphore rouge ; aussi sont-elles encore aujourd'hui désignées sous le nom d'*allumettes suédoises*.

ACIDE PHOSPHORIQUE

Lorsqu'on fait brûler du phosphore dans l'air, il se forme des fumées blanches qui présentent les caractères d'un acide. Stahl croyait que cet acide était l'acide chlorhydrique. Suivant lui, le phosphore est composé d'acide chlorhydrique et de phlogistique ; sa combustion n'est que la séparation de ce dernier principe. Aussi déclarait-il que, pour faire du phosphore, il suffisait de combiner l'acide chlorhydrique avec le phlogistique.

En 1740, Margraff s'efforça de produire du phosphore par la combinaison de l'acide chlorhydrique avec le phlogistique ; mais, de quelque manière qu'il variât son procédé, dans quelque état qu'il présentât l'acide au phlogistique, et par quelque substance que celui-ci fût fourni, tous ses essais furent inutiles, et il se vit forcé de renoncer à la possibilité de cette combinaison. En examinant l'acide qui se forme pendant la combustion du phosphore, il trouva que ses propriétés diffèrent essentiellement de celles de l'acide chlorhydrique, et, par conséquent, que c'était une substance particulière distincte, à laquelle il donna le nom d'acide phosphorique. On supposa alors que le phosphore était un composé de cet acide uni au phlogistique, et cette opinion persista, quoique Margraff eut observé que l'acide phosphorique est plus lourd que le phosphore d'où il provient, et que Boyle eut reconnu, longtemps auparavant, que le phosphore ne brûle pas sans le contact de l'air, jusqu'au moment où Lavoisier publia ses expériences célèbres, qui répandirent un si grand jour sur la nature et la composition des acides, c'est-à-dire jusqu'en 1778.



Fig. 42.
Extraite du Mémoire de Lavoisier.

« J'ai pris, dit Lavoisier, un grand ballon de verre A (fig. 42) dont l'ouverture EF avait trois pouces de diamètre. Cette ouverture se recouvrait avec une plaque de cristal usée à l'émeri, laquelle était percée de deux trous pour le passage des tuyaux *yyy*, *xxx*.

« Avant de fermer le ballon avec sa plaque, j'y ai introduit un support BC surmonté d'une capsule de porcelaine D, qui contenait 150 grains de phosphore : tout étant ainsi disposé, j'ai adapté la plaque de cristal sur l'ouverture du matras, et j'ai luté avec du lut gras, que j'ai recouvert avec des bandes de linge imbibées de chaux et de blanc d'œuf : lorsque ce lut a été bien séché, j'ai suspendu tout cet appareil au bras d'une balance, et j'en ai déterminé le poids à un grain ou à un grain et demi près. J'ai ensuite adapté le tuyau *xxx* à une petite pompe pneumatique, et j'ai fait le vide ; après quoi, ouvrant un robinet adapté au tuyau *yyy*, j'ai introduit du gaz oxygène dans le

ballon. J'observerai que ce genre d'expériences se fait avec assez de facilité et surtout avec beaucoup d'exactitude, au moyen de la machine hydro-pneumatique dont nous avons donné la description, M. Meusnier et moi, dans les mémoires de l'*Académie*, année 1782 (1) ; qu'on peut à l'aide de cet instrument, auquel M. Meusnier a fait depuis des additions et des corrections importantes, connaître d'une manière rigoureuse, la quantité de gaz oxygène introduite dans le ballon, et celle qui s'est consommée pendant le cours de l'opération.

« Lorsque tout a été ainsi disposé, j'ai mis le feu au phosphore avec un verre ardent. La combustion a été extrêmement rapide, accompagnée d'une grande flamme et de beaucoup de chaleur; à mesure qu'elle s'opérait, il se formait une grande quantité de flocons blancs qui s'attachaient sur les parois intérieures du vase, et qui bientôt l'ont obscurci entièrement. L'abondance des vapeurs était même telle, que quoiqu'il rentrât continuellement de nouveau gaz oxygène qui aurait dû entretenir la combustion, le phosphore s'est bientôt éteint. Ayant laissé refroidir parfaitement tout l'appareil, j'ai commencé par m'assurer de la quantité de gaz oxygène qui avait été employée, et par peser le ballon avant de l'ouvrir. J'ai ensuite lavé, séché et pesé la petite quantité de phosphore qui était restée dans la capsule, et qui était de couleur jaune d'ocre, afin de la déduire de la quantité totale de phosphore employée dans l'expérience. Il est clair qu'à l'aide de ces différentes précautions, il m'a été facile de constater : 1° le poids du phosphore brûlé ; 2° celui des flocons blancs obtenus par la combustion ; 3° le poids du gaz oxygène qui s'était combiné avec le phosphore. Il a résulté que le phosphore en brûlant, absorbait un peu plus d'une fois et demie son poids d'oxygène, et j'ai acquis de plus la certitude que le poids de la nouvelle substance produite était égal à la somme du poids du phosphore brûlé et de l'oxygène qu'il avait absorbé : ce qu'il était au surplus facile de prévoir *à priori*......

« La combustion du phosphore réussit également dans l'air de l'atmosphère, avec ces deux différences seulement : 1° que la combustion est beaucoup moins rapide, attendu qu'elle est ralentie par la grande proportion de gaz azote qui se trouve mêlé avec le gaz oxygène ; 2° que le cinquième de l'air, tout au plus, est seulement absorbé, parce que cette absorption se faisant toute aux dépens du gaz oxygène, la proportion du gaz azotique devient telle vers la fin de l'opération, que la combustion ne peut plus avoir lieu.

« Le phosphore par sa combustion, soit dans l'air ordinaire, soit dans le gaz oxygène, se transforme, comme je l'ai déjà dit, en une matière blanche floconneuse très légère, et il acquiert des propriétés toutes nouvelles; d'insoluble qu'il était dans l'eau, non seulement il devient soluble, mais il attire l'humidité contenue dans l'air avec une étonnante rapidité, et il se résout en une liqueur beaucoup plus dense que l'eau, et d'une pesanteur spécifique beaucoup plus grande. Dans l'état de phosphore, et avant sa combustion, il n'avait presqu'aucun goût; par sa réunion avec l'oxygène il prend un goût extrêmement aigre et piquant : enfin, de la classe des combustibles, il passe dans celle des substances

(1) Voir p. 424 de ce volume.

incombustibles, et il devient ce qu'on appelle un acide. » (*Traité élémentaire de chymie*).

Hydratès de l'acide phosphorique. — C'est en 1833 que parut dans les *Annales de chimie* un résumé fait par Gay-Lussac du célèbre mémoire de Graham sur l'*isomérie de l'acide phosphorique*. Ce mémoire produisit dans la science une sensation considérable : on y trouvait, en effet, des idées absolument nouvelles.

« On sait que l'acide phosphorique ordinaire, aussi bien que plusieurs de ses sels, éprouvent par la calcination un changement dans leurs propriétés qui a excité une grande attention de la part de tous les chimistes. Le phosphate de soude ordinaire est un sel qui s'effleurit facilement, possède une réaction fortement alcaline, qui, d'après son analyse, contient 2 atomes de soude pour 1 atome d'acide, mais donne avec les sels d'argent un précipité jaune, dont la composition ne correspond pas au sel de soude, ainsi qu'on devrait s'y attendre, car il contient 3 atomes d'oxyde d'argent au lieu de 2. En outre, cet acide phosphorique dissout le blanc d'œuf coagulé, et ne précipite pas l'albumine récente.

« Mais l'acide qui a été calciné fournit avec la soude un sel tout différent, qui renferme beaucoup moins d'eau de cristallisation, ne s'effleurit pas, et dont la dissolution n'a pas une réaction alcaline. Le même sel se produit lorsqu'on calcine le phosphate de soude ordinaire : l'acide et le sel calciné ont reçu le nom, l'un d'acide pyrophosphorique, l'autre de pyrophosphate de soude. Une dissolution de ce dernier agit sur les sels d'argent, tout différemment que le phosphate ordinaire; le pyrophosphate d'argent n'est plus jaune, mais blanc; il ne contient pas 3 atomes d'oxyde d'argent comme le jaune, mais 2 seulement; et, par conséquent, ce précipité a une composition proportionnelle au sel de soude.

« On a de plus observé que l'acide pyrophosphorique, au lieu de dissoudre l'albumine, la coagule au contraire en flocons blancs et épais.

« Voilà où en sont les expériences que l'on a faites sur ces changements de propriétés.

« On n'a pas trouvé la moindre différence dans l'analyse des deux acides, et il était naturel d'imaginer que ces anomalies devaient être attribuées à une disposition particulière des atomes déterminée par l'action de la chaleur.

« Les amples et exactes recherches de M. Graham, ne laissent point de doute sur la cause véritable, et cette réaction aussi singulière que remarquable, s'explique avec une surprenante facilité.

« Les points principaux auxquels peuvent se réduire les résultats de ses recherches sont ceux-ci :

« Il n'existe qu'un seul acide phosphorique, mais bien trois combinaisons de cet acide avec l'eau ; cette eau joue le rôle de base et peut être remplacée par des bases fixes.

« L'un de ces acides phosphoriques (l'acide ordinaire, celui de Berzélius) renferme 3 atomes d'eau ; il est caractérisé par sa tendance à prendre également 3 atomes de base pour former tous ses sels. Dans le sel d'argent, ce sont 3 atomes d'oxyde d'argent; dans le sel de soude, 2 atomes de soude et 1 atome

d'eau qui remplace le troisième atome de soude, et que l'on peut remplacer par un atome de soude ; dans ses sels acides, il contient 1 atome de base fixe et 2 atomes d'eau. L'atome d'eau du sel de soude peut être éliminé par la calcination, mais non sans faire éprouver par là une altération à l'acide, car en le perdant, il se change en acide pyrophosphorique.

« Le second acide phosphorique, l'acide pyrophosphorique, contient 2 atomes d'eau ; toutes ses combinaisons salines renferment 2 atomes d'une base fixe ; ses sels acides, 1 atome de base fixe et 1 atome d'eau ; ainsi, dans toutes les circonstances, l'oxygène de la base ou des bases est à celui de l'acide comme 2 : 5.

« M. Graham a observé que c'est à tort que l'on a attribué à l'acide pyrophosphorique la propriété de précipiter l'albumine et le chlorure de baryum ; car cette propriété appartient à un nouvel acide qu'il nomme *métaphosphorique*, et qui a pour caractère distinctif que tous ses sels ne contiennent qu'un atome de base.

« La formule du phosphate de soude ordinaire est :

$$2NaO + H^2O + P^2O^5 ;$$

Si on le mêle avec du nitrate d'argent, il s'opère la décomposition suivante :

3 base $\begin{Bmatrix} \text{2 atomes de soude} \\ \text{1 atome d'eau} \end{Bmatrix}$ + 1 atome d'acide phosphorique.

3 atomes d'oxyde d'argent + 3 atomes d'acide nitrique.

« Il se forme du phosphate jaune basique d'argent, $3AgO + P^2O^5$, et les 3 atomes de base du sel de soude s'unissent aux 3 atomes d'acide nitrique ; mais il n'y a que 2 atomes de sa base qui enlèvent à l'acide nitrique ses propriétés acides, tandis que le troisième atome, qui est de l'eau, forme un hydrate avec l'acide nitrique ; c'est pour cela que la liqueur, bien que le phosphate de soude ait une réaction alcaline, est cependant acide après sa décomposition.

« La formule du phosphate acide de soude est $NaO + 2H^2O + P^2O^5$; sa décomposition avec le nitrate d'argent se fait comme il suit :

3 base $\begin{Bmatrix} \text{1 at. de soude} \\ \text{2 at. d'eau} \end{Bmatrix}$ + 1 at. d'acide phosphorique.

3 at. d'oxyde d'argent + 3 at. d'acide nitrique.

« On voit qu'il se forme également ici du phosphate jaune basique d'argent, qu'un seul atome d'acide nitrique est neutralisé, tandis que 2 atomes d'hydrate d'acide nitrique sont mis en liberté.

« Si l'on ajoute de la soude caustique à du phosphate de soude ordinaire, et qu'on évapore, on obtient un sel jusqu'alors inconnu, composé de 1 atome d'acide et de 3 atomes de soude ; il est clair que, dans ce cas, 1 atome d'eau du sel ordinaire a été éliminé et remplacé par 1 atome de soude. La formule de ce sel est :

$$3\,NaO + P^2O^5 ;$$

« Sa décomposition par le nitrate d'argent reproduit du phosphate basique d'argent; mais le liquide, après la décomposition, n'est ni acide, ni alcalin : elle s'opère de la manière suivante :

3 at. de soude + 1 at. d'acide phosphorique.
3 at. d'oxyde d'argent + 3 at. d'acide nitrique.

« Si l'on calcine au rouge du phosphate de soude, dont la composition à l'état sec est celle-ci :

2 soude } 3 base.
1 eau }
1 acide phosphorique.

le sel éprouve un changement, dans ce sens, qu'un atome d'eau est éliminé; on a alors un sel, du pyrophosphate de soude, renfermant deux atomes de soude pour un double atome d'acide phosphorique, et donnant avec les sels d'argent et d'autres sels une série de précipités dont la composition est la même. Dans la décomposition réciproque, la liqueur reste neutre; elle s'opère ainsi par exemple dans le sel d'argent :

2 soude, 1 acide phosphorique.
2 oxyde d'argent, 2 acide nitrique.

« L'acide, dans ces sels, même séparé des bases, conserve sa propriété de s'unir toujours à deux atomes de base; il reste quelque temps sans s'altérer, mais dissous dans l'eau il passe à l'état d'acide phosphorique ordinaire. On peut à peine douter que cette transformation repose sur une absorption d'eau; car si, lorsqu'il est libre, il prend 2 atomes d'eau pour former un hydrate, lesquels sont remplacés dans ses sels par 2 atomes de base; il faut pour qu'il passe à l'état d'acide phosphorique ordinaire, qu'il prenne peu à peu un troisième atome d'eau. L'expérience montre, en effet, que lorsqu'on chauffe de l'acide phosphorique sirupeux au-dessus d'une certaine limite, il passe à l'état d'acide pyrophosphorique en perdant de l'eau.

« On a une preuve rigoureuse de l'exactitude de ce résultat dans la manière dont se comporte le phosphate basique de soude. Il est formé de $3\ NaO + P^2O^5$, et ne peut être changé en pyrophosphate que par une forte calcination. La raison en est que, dans ce sel, l'acide reste combiné avec 3 atomes de base, même après la calcination, ce qui fait qu'il conserve toujours la faculté de se combiner avec 3 atomes de base.

« Maintenant si l'on mêle du pyrophosphate de soude, qui renferme donc $2\ NaO + P^2O^5$, avec de la soude caustique, et qu'on évapore à siccité, son acide passe entièremement à l'état d'acide phosphorique ordinaire ; il se produit $3NaO + P^2O^5$.

« Le phosphate des os est un phosphate basique, qui contient plus de 2 atomes de chaux pour 1 atome d'acide phosphorique ; une forte calcination ne le convertit pas plus que le phosphate de soude basique, en acide pyrophosphorique ; mais si l'on ajoute à 8 parties d'os 2 parties d'acide sulfurique, et que l'on calcine de nouveau, il y a soustraction d'une partie de chaux, et le reste se

change en pyrophosphate, de la même manière que le sel de soude lorsqu'on lui enlève un atome d'eau.

« Si l'on fait chauffer le phosphate acide de soude, dont la formule est $NaO + 2H^2O \quad P^2 O^5$, jusqu'à 190 ou 200°, il perd un des 2 atomes d'eau basique qu'il renferme, et sa composition devient :

$$\left.\begin{array}{l}\text{2 atomes soude}\\ \text{1 atome eau}\end{array}\right\} + \text{1 atome acide phosphorique.}$$

« Comme ne contenant plus en tout que deux atomes de base, il est changé par le fait en pyrophosphate acide, car l'acide pyrophosphorique n'est saturé qu'à moitié par la soude, l'une des bases, tandis que l'eau, c'est-à-dire l'autre base, ne lui enlève pas, comme on sait, ses propriétés acides. Avec les sels d'argent, de baryte, etc., on obtient des précipités qui sont identiques avec les pyrophosphates, car la liqueur dans laquelle ils se forment devient acide.

« Si l'on expose à la chaleur rouge ce pyrophosphate acide de soude ($NaO + H^2O + P^2O^5$), ou bien le sel acide ordinaire ($NaO + 2H^2O + P^2O^5$), ils éprouvent un changement nouveau et très remarquable ; il se produit un sel de soude nouveau différent dans ses propriétés de ceux connus jusqu'à présent. M. Graham le nomme *métaphosphate de soude*.

« En exposant à une chaleur rouge l'un ou l'autre de ces deux phosphates acides de soude, ils fondent en perdant toute leur eau, et prennent l'aspect d'un verre transparent qui est déliquescent à l'air ; la dissolution a une réaction très faiblement acide. L'acide phosphorique, renfermé dans ces sels, peut être séparé en précipitant le sel de soude avec un sel de plomb, et décomposant le précipité formé par de l'hydrogène sulfuré. Cet acide, qui est l'acide métaphosphorique, produit dans le chlorure de baryum un précipité floconneux, blanc d'opale, et qui se produit également avec des dissolutions très étendues ; il coagule l'albumine, propriété que ne possède aucun des deux autres acides phosphoriques, et que l'on a attribuée à tort à l'acide pyrophosphorique.

L'acide phosphorique ordinaire, chauffé jusqu'à la chaleur rouge, possède également ces deux propriétés ; ainsi, l'on ne peut douter que, par la calcination, il n'éprouve la même modification.

« Le métaphosphate de soude s'est produit comme il suit : le phosphate acide de soude $NaO + 2H^2O + P^2O^5$, ou bien le pyrophosphate acide de soude $NaO + H^2O + P^2O^5$ ont perdu, l'un ses 2 atomes d'eau, l'autre 1 atome seulement ; de sorte que le métaphosphate de soude est représenté par $NaO + P^2O^5$; on ne peut donner le nom de sel acide à cette composition, mais, d'après ses réactions, c'est un sel d'un genre à part, dont les propriétés sont dépendantes de la modification de l'acide phosphorique qui s'y trouve ; ses combinaisons, ainsi que le sel de soude, ne renferment qu'un atome de base.

« La dissolution de métaphosphate de soude précipite les sels d'argent en flocons gélatineux, qui s'agglomèrent lorsqu'on les dessèche à la chaleur de l'eau bouillante ; ce sel d'argent contient, comme celui de soude, 1 atome d'oxyde d'argent et un double atome d'acide phosphorique ; le métaphosphate de baryte a la même composition.

« Le métaphosphate de soude en dissolution conserve pendant un mois ses propriétés sans s'altérer ; si on l'évapore dans le vide sur de l'acide sulfurique, on obtient d'abord une masse gluante, qui, ensuite, devient cassante et semblable à une gomme, sans trace de cristallisation ; à l'état sec, il retient un peu plus d'un atome d'eau.

« Chauffé à 200° et maintenu pendant quelque temps à cette température, il se convertit en pyrophosphate de soude en perdant 2,63 p. 100 d'eau.

« Si on le fait bouillir avec de la soude caustique, ses propriétés n'éprouvent pas d'altération ; si, dans cet état, on l'évapore à siccité, ou si on le calcine légèrement, il se change en phosphate de soude basique $3NaO + P^2O^5$. »

ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE (*ancien acide phosphatique*).

L'oxydation lente du phosphore à l'air humide et à la température ordinaire fournit un liquide acide, obtenu pour la première fois par Sage, mais étudié par Pelletier en 1785. Thénard et Dulong en firent l'analyse. Dulong le considérait comme un acide intermédiaire entre l'acide phosphoreux et l'acide phosphorique ; il lui donna le nom d'*acide phosphatique*. Cependant en faisant agir les bases sur cet acide, on n'avait jamais obtenu de sels particuliers ; aussi le considérait-on, jusqu'à ces derniers temps, comme un simple mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique. Mais M. Ph. Salzer est arrivé à obtenir des sels particuliers avec cet acide ; il existe donc bien réellement un acide intermédiaire entre l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux, auquel on a donné le nom d'acide hypophosphorique.

Anhydre, il aurait pour formule PhO^4 ; comme il est bibasique, on peut le représenter par la formule $PhO^4.2HO$.

Sage préparait cet acide en mettant sur un entonnoir des bâtons de phosphore et en recueillant le liquide qui s'écoulait ; mais, par cette méthode, il arrivait souvent que le phosphore s'enflammait par suite d'une oxydation trop rapide. Pelletier modifia le procédé de Sage.

« Je suis parvenu, dit-il, à préparer une grande quantité d'acide phosphoreux (a. hypophosphorique) par le procédé de M. Sage, avec cette différence que je mets chaque cylindre de phosphore dans un petit tube de verre, dont l'extrémité inférieure est fermée en entonnoir, avec une petite ouverture pour laisser couler les petites gouttes d'acide phosphoreux qui se produit. J'ai environ 40 tubes qui contiennent chacun un seul cylindre de phosphore, et tous ces tubes sont mis dans un grand entonnoir placé sur un bocal ; je dispose cet appareil sur une assiette où j'ai soin de mettre de l'eau, afin d'avoir un air toujours humide qui accélère beaucoup la décomposition ou combustion insensible du phosphore ; je couvre l'appareil d'une cloche, pour le garantir de la poussière, mais d'une cloche tubulée pour permettre à l'air extérieur d'y entrer et de renouveler celui dont la portion d'air pur a été absorbée ; et s'il arrivait que la décomposition du phosphore fut trop prompte, comme cela a lieu quelque-

fois au commencement de l'opération, alors je ferme les ouvertures latérales de la cloche; et comme le phosphore a absorbé tout l'air pur qui y était contenu, il n'y reste plus que de l'azote ou air impur qui n'est plus propre ni à la combustion ni à l'acidification du phosphore; je laisse l'appareil un instant fermé, jusqu'à ce que la température se soit mise en équilibre avec celle de l'air atmosphérique : alors j'ouvre les ouvertures de la cloche, pour permettre à l'air qui y est enfermé de se renouveler.

« L'acide obtenu par ce procédé est bien différent de celui que l'on obtient en traitant le phosphore par l'acide nitreux (a. nitrique). Ce dernier est désigné dans la nouvelle nomenclature sous le nom d'acide phosphorique; le premier, celui qui est obtenu par le *deliquium* du phosphore, est désigné sous le nom d'acide phosphoreux : il peut en effet s'unir à une plus grande quantité d'air pur, et en l'échauffant il fournit du gaz hydrogène phosphoré ».

ACIDE PHOSPHOREUX.

Anhydre. — Sage, en 1777, obtint l'acide phosphoreux anhydre en faisant passer très lentement un courant d'air bien sec dans un tube contenant des fragments de phosphore maintenus à une basse température. L'acide phosphoreux se dépose à l'état de flocons blancs.

Hydraté. — L'acide phosphoreux hydraté a été préparé, pour la première fois, à l'état de pureté par Davy, en 1812. Lorsque, dans un tube de verre, on sublime du phosphore à travers du sublimé corrosif en poudre, on obtient un liquide incolore qui est du chlorure de phosphore. Ce liquide mêlé à l'eau fournit de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux, par suite de la décomposition de l'eau :

$$Ph\,Cl^3 + 6HO = PhO^3\,3HO + 3H\,Cl.$$

On chasse ensuite l'acide chlorhydrique en évaporant rapidement la dissolution jusqu'à consistance sirupeuse.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

Cet acide a été découvert par Dulong, en 1816. « L'acide au minimun d'oxygène, que je propose de nommer *acide hypo-phosphoreux*, dit Dulong, est produit par la réaction de l'eau sur les phosphures alcalins.

« Lorsque ceux-ci sont convenablement préparés, il résulte de la décomposition qu'ils font éprouver à l'eau, du gaz hydrogène phosphoré à proportions variables, et deux acides qui neutralisent exactement la base du phosphure. L'un de ces acides est l'acide phosphorique, l'autre est l'acide hypophosphoreux. En employant le phosphure de baryte, on peut obtenir très facilement ce dernier acide dans son état de pureté. Il suffit pour cela de séparer, par le filtre, le phosphate insoluble, de l'eau qui tient en dissolution l'hypophosphite de ba-

ryte, et de précipiter la base de ce sel par une quantité convenable d'acide sulfurique. La dissolution acide qui reste peut être concentrée par l'évaporation ; il ne se dégage que de l'eau pure, et l'on obtient un liquide visqueux, fortement acide et incristallisable. Par une chaleur plus forte, on le décompose ; il se développe du gaz hydrogène phosphoré, un peu de phosphore de sublime, et il reste dans la cornue de l'acide phosphorique en grande partie combiné avec le verre ».

HYDROGÈNES PHOSPHORÉS.

L'hydrogène phosphoré spontanément inflammable a été découvert par Gengemble, en 1783, en faisant bouillir, dans un tube de verre soufflé en boule à son extrémité, une dissolution de potasse ou de soude caustiques avec du phosphore coupé en petits morceaux.

En 1791, Raymond, l'un des élèves de Fourcroy, indiqua un moyen pour obtenir ce gaz en plus grande quantité; ce procédé consiste à chauffer le phosphore avec de la chaux vive légèrement humectée dans une cornue en grès, dont le col porte un tube qui se rend sous une éprouvette rempli de mercure.

Pearson, professeur de chimie à Londres, donna dans un mémoire publié en 1792, le résultat de ses études sur la combinaison du phosphore avec la chaux vive. Il fit chauffer 240 grains de chaux vive et 60 grains de phosphore, dans un tube de verre luté, pendant 20 minutes, à la température du rouge. Ayant ensuite cassé le tube refroidi, il trouva un mélange d'une poudre noirâtre et d'une poudre blanche, qui pesait 30 grains. Pearson prit un peu de la poudre noirâtre pour en déterminer le goût et vit avec surprise qu'elle faisait explosion sur sa langue. Il en mit alors quelques grains dans l'eau, elle devint noire, et il se dégaga des bulles d'hydrogène phosphoré qui s'enflammait spontanément à l'air.

Pelletier, en 1790, obtint un gaz très analogue au précédent, mais qui n'était pas spontanémnnt inflammable à l'air, en soumettant l'acide phosphoreux à l'action de la chaleur. H. Davy montra ensuite que le gaz non spontanément inflammable est, comme l'autre, de l'hydrogène phosphoré.

En 1826, Dumas fit des expériences pour déterminer la composition de ces deux hydrogènes phosphorés. Ses analyses le conduisirent à assigner la formule $Ph\,H^3$ à l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, et la formule $Ph\,H^2$ à l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Rose, à la suite de nombreux travaux, crut pouvoir conclure que les deux gaz hydrogènes phosphorés sont isomères et ont tous deux la composition représentée par la formule $Ph\,H^3$. Cette théorie a été pendant fort longtemps admise en Allemagne.

Graham admettait, d'après les expériences de Rose, que les deux gaz hydrogènes phosphorés avaient la même composition $Ph\,H^3$, mais il attribuait l'inflammabilité spontanée de l'un au mélange de corps étrangers.

Enfin, en 1835, l'astronome Le Verrier, reprenant cette question, découvrit l'hydrogène phosphoré solide ; il l'obtenait en exposant à la lumière diffuse l'hydrogène phosphoré gazeux spontanément inflammable. Il fit ensuite l'analyse des deux gaz hydrogènes phosphorés en les chauffant en présence du cuivre métallique, de manière à recueillir et à mesurer le volume d'hydrogène dégagé. Il constata ainsi que la composition de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, provenant de la décomposition de l'acide phosphoreux, correspond à la formule $Ph H^3$, tandis que l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable contient toujours un petit excès de phosphore, plus ou moins considérable suivant que le gaz est plus ou moins inflammable. En exposant ce dernier gaz à la lumière du soleil, en présence de l'eau, il vit sa composition se modifier et devenir la même que celle de l'hydrogène non spontanément inflammable obtenu par la décomposition de l'acide phosphoreux.

Le Verrier essaya de caractériser les circonstances qui déterminent l'altération du gaz inflammahle.

« Il me suffira à cet effet, dit-il, de rétablir l'action d'un agent sur lequel il ne paraît pas qu'on ait porté une attention suffisante ; je veux parler de la lumière. On sait depuis longtemps que les rayons directs du soleil peuvent altérer rapidement le gaz inflammable. Or cette propriété doit s'étendre à la lumière diffuse avec quelques modifications, et ce fait si simple fera disparaître de l'histoire du gaz inflammable les anomalies qu'elle présente.

« Prenons deux ballons en verre mince, et remplissons-les d'eau rigoureusement privée d'air, ce qui exige qu'on la fasse bouillir dans les ballons minces ; faisons-y ensuite passer du gaz bien inflammable ; plongeons profondément les cols dans le mercure, afin d'éviter toute communication avec l'air, et plaçons aussitôt ces ballons dans une obscurité complète : ils pourront rester dans cette situation autant de jours qu'on le voudra, sans donner le plus petit dépôt d'hydrure, sans que le gaz perde en rien la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

« Mais retirons un de ces ballons, et plaçons-le à une lumière diffuse, même assez faible, tandis que le second restera dans l'obscurité ; au bout de deux heures, l'eau du premier sera devenue entièrement jaune. Cette altération qui commencera par le gaz dissous s'étendra ensuite aux autres portions, et selon que la lumière sera forte ou faible, il suffira de quelques heures ou il faudra plusieurs jours pour que le gaz ait perdu entièrement la propriété de s'enflammer au contact de l'air. Cependant le gaz du ballon qui est resté plongé dans l'obscurité n'aura rien éprouvé dans cet intervalle, et on pourra le conserver ainsi indéfiniment.

« Si la lumière diffuse était trop faible, et si le ballon dans lequel on expose le gaz était en verre un peu épais, l'expérience pourrait ne pas réussir. Ainsi dans un flacon épais, à la lumière diffuse et sur l'eau privée d'air, j'ai conservé en hiver du gaz inflammable pendant trois mois; mais au mois de mai, la lumière étant devenue plus intense, le gaz a fini par s'altérer.

« Ces diverses remarques montrent que l'eau privée d'air ne peut, sans le secours de la lumière, altérer le gaz inflammable. L'action de la lumière est à son

tour singulièrement favorisée par la présence de l'eau, quoique celle-ci ne paraisse pas tout à fait indispensable à la production du phénomène. On sait depuis longtemps que le gaz inflammable bien sec n'éprouve aucune altération à la lumière diffuse. J'ai d'ailleurs, pendant le mois de juin, conservé plusieurs jours, sous une forte lumière directe dont la durée peut être évaluée à soixante heures, du gaz inflammable *bien sec*, sans qu'il ait subi d'altération. L'intérieur de la cloche se recouvrait cependant d'une légère couche jaune, et plus tard le gaz a fini par ne plus brûler, mais il a toujours continué à répandre dès vapeurs blanches au contact de l'air, et le soleil n'a pu le purifier entièrement qu'après l'addition d'une petite quantité d'eau. Si, au contraire, on introduit l'eau dès le commencement de l'essai, le gaz peut cesser de brûler au bout de deux ou trois heures; il pourra suffire de huit à dix heures pour qu'il ne donne plus de fumée au contact de l'air; l'influence de l'eau n'est donc pas douteuse. Sans la lumière elle ne peut rien, mais sans elle la lumière diffuse ne peut rien à son tour, et la lumière directe n'agit qu'avec difficulté et incomplètement.

« En répétant ces expériences, on doit prendre garde que la couche jaune qui tapisse l'intérieur du ballon ne vienne à préserver le gaz de l'action de la lumière ; car, si à cette époque, le gaz jouit encore de la propriété de s'enflammer à l'air, et qu'on opère à la lumière diffuse, l'altération pourra bien ne pas continuer. Pour remédier à cet inconvénient, qui empêcherait d'opérer avec sécurité dans la préparation de l'hydrure de phosphore, il est convenable de ne pas remplir entièrement les ballons de gaz, mais d'y laisser un peu d'eau. En les agitant alors de temps à autre, l'eau enlève la couche formée, et une autre se dépose. On évite par là des explosions dont le moindre inconvénient serait d'introduire de l'oxyde de phosphore dans la préparation.

« L'action de l'eau aérée dans l'obscurité mérite aussi d'être remarquée. Comme elle ne peut attaquer que les portions successives du gaz qui se dissolvent, elle agit beaucoup plus lentement que la lumière; peu à peu elle brûle une portion de l'hydrure de phosphore, et précipite l'autre. Le gaz phosphure trihydrique ne paraît pas attaqué dans cette circonstance.

« Revenant actuellement sur nos pas, rapprochons des analyses des gaz phosphorés les circonstances qui donnent lieu à la précipitation de l'hydrure de phosphore, et qui sont les mêmes que celles dans lesquelles s'altère le gaz inflammable. La réunion de ces faits nous portera naturellement à penser que l'inflammation spontanée au contact de l'air est dû à la présence d'un phosphure hydrique particulier qui, par l'action de la lumière, laisse précipiter de l'hydrure de phosphore. D'après des expériences dues à M. Gay-Lussac, la lumière paraît agir dans beaucoup de cas comme une température de 150 à 155 degrés, et il semble en être à peu près ainsi dans la question qui nous occupe. L'hydrure de phosphore est d'abord précipité par la chaleur, puis, par une chaleur plus forte, le gaz phosphoré trihydrique s'altère lui-même.

« On peut encore se demander si l'hydrure de phosphore prend naissance par l'action de la lumière, ou bien s'il était préalablement formé et simplement tenu en suspension, et comme dissous par du gaz phosphure trihydrique. Cette dernière hypothèse nous semble inadmissible. Il paraîtrait en effet bizarre qu'un

corps solide qui se décompose par la chaleur avant sa volatilisation, pût être ainsi, à la température ordinaire, tenu en suspension par un gaz : et de plus il faudrait supposer que ce même corps qui, dans l'état d'isolement, ne s'enflamme qu'à une température élevée, peut, tenu en suspension, s'enflammer à la température ordinaire. Nous croyons, au contraire, pouvoir admettre que l'hydrure de phosphore n'existe point tout formé dans le gaz inflammable, et qu'il ne prend naissance que par l'action de la lumière. Les considérations suivantes nous semblent, à défaut de preuves directes, donner à cette opinion un grand degré de probabilité.

« L'analyse indiquant toujours un excès notable de phosphore dans le gaz inflammable, il est impossible de supposer que ce corps soit un composé unique et homogène ; il dérogerait aux lois simples des rapports chimiques. La faiblesse du précipité produit par la lumière vient à l'appui de cette assertion. Il faut donc que dans le gaz inflammable le gaz phosphure trihydrique soit mélangé avec un phosphure moins hydrogéné que lui. Ce phosphure ne pouvant être le phosphure monohydrique qui est solide, on est conduit à penser que ce doit être le phosphure bihydrique dont la formule atomique est $Ph\,H^2$. Ce phosphure qui correspondrait à l'acide hypophosphoreux, serait gazeux et susceptible de s'enflammer au contact de l'air. Soumis à l'action de la lumière, il se décomposerait en phosphure monohydrique et en phosphure trihydrique. Ce serait donc un composé très peu stable, comme l'oxyde nitrique auquel il correspond.

« Il ne paraît pas facile d'opérer la séparation des gaz bihydrique et trihydrique qui sont compris dans le gaz inflammable ; car ces deux composés doivent avoir la plus grande analogie. On peut cependant se former une idée approchée des quantités respectives de ces gaz qui entrent dans le gaz inflammable, en admettant que celui-ci donne $\frac{2}{30}$ de son poids d'hydrure de phosphore. Il doit contenir environ $\frac{1}{15}$ de son poids de gaz bihydrique, proportion qui varie toutefois suivant la température à laquelle le gaz a été formé. »

Le Verrier conclut en admettant que l'hydrogène est susceptible de former avec le phosphore les combinaisons suivantes :

« 1° Un hydrure solide dont la composition est PhH.

« 2° Un gaz altérable à la lumière, spontanément inflammable au contact de l'air, et qui n'a pu encore être isolé : sa formule atomique est PhH^2.

« 3° Un gaz inaltérable à la lumière, non inflammable au contact de l'air, et dont la formule est PhH^3.

« 4° Enfin. d'après Henri Rose, le phosphure de plomb cristallisé donne par la chaleur un gaz pentahydrique dont la formule est PhH^5.

L'hydrure solide a, en réalité, la formule PhH^2, et non PhH comme le croyait Le Verrier. Ce fut M. Paul Thénard qui isola ce phosphure d'hydrogène, en 1845.

M. Paul Thénard opérait sur du gaz spontanément inflammable, obtenu en traitant par l'eau du phosphure de calcium bien pur.

Il soumit ce gaz aux expériences suivantes :

« On prit un demi-litre environ de gaz spontanément inflammable bien sec; une partie fut immédiatement employée à doser l'hydrogène libre qu'il contenait : l'autre fut mise au soleil et abandonnée plusieurs jours. (C'était pendant l'été au mois de juillet, par un temps magnifique).

« Au bout de quelques jours, la cloche fut tapissée d'une matière jaune, très adhérente aux parois, et demi-transparente à cause du peu d'épaisseur de la cloche.

« Une petite partie du gaz fut mise dans une éprouvette dont le verre était bien net; celle-ci ne fut plus tapissée de matière jaune; le gaz fut essayé; il n'était plus spontanément inflammable, et la quantité d'hydrogène libre n'avait pas varié.

II. — « Dans 250 cent. cubes de gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable, bien sec, on fit passer un cent. cube de gaz chlorhydrique : aussitôt, il y eut un dépot de matière jaune, et le gaz devint non spontanément inflammable. La quantité d'hydrogène libre n'avait pas varié. Le volume du gaz était resté sensiblement le même; peut-être était-il un peu augmenté.

« Quand, au lieu de gaz spontanément inflammable, on employait du gaz non spontanément inflammable, il n'y avait aucune variation dans le volume, ni aucun dépôt de matière jaune.

« Du reste, après le traitement, les deux gaz se ressemblaient tout à fait, ils avaient les mêmes propriétés; l'acide chlorhydrique n'existait dans chacun d'eux qu'à l'état de mélange, et il était facile de l'en retirer sans altérer en rien le phosphure hydrogéné.

III. — « Dans l'acide chlorhydrique liquide, on a fait passer du gaz spontanément inflammable; il y a eu production instantanée de matière jaune, qu'on a recueillie, et le gaz n'était plus spontanément inflammable.

« Le gaz non spontanément inflammable, placé dans les mêmes circonstances, n'a donné lieu à aucun dépôt de matière.

IV. — On a fait passer 1 cent. cube de gaz bien spontanément inflammable, dans du gaz qui ne l'était pas et qui provenait, soit de l'acide phosphoreux, soit de l'abandon du gaz spontanément inflammable à la lumière solaire, ou de son traitement par l'acide chlorhydrique; aussitôt le mélange devenait spontanément inflammable.

« Les traitements comparatifs des gaz phosphorés par le potassium, le sodium, le fer, le cuivre, l'étain, le plomb, le zinc; les chlorures de mercure, de cuivre; les sulfures de nickel, de fer, de cobalt, n'ont rien donné de précis.

« Des expériences précédentes, il résulte les faits suivants :

« 1° Le gaz spontanément inflammable donne un dépôt de matière jaune, tandis que le gaz non spontanément inflammable n'en donne jamais.

« 2° Quand le gaz spontanément inflammable ne donne plus de matière jaune, il n'est plus spontanément inflammable et ressemble tout à fait au gaz qui ne l'a jamais été.

« 3° La variation de volume du gaz spontanément inflammable, en perdant cette propriété, est à peine sensible.

« 4° La quantité d'hydrogène libre ne varie jamais dans le gaz spontanément inflammable, par le dépôt de matière jaune.

« 5° Si, par anticipation, nous admettons que la matière jaune est un phosphure d'hydrogène composé, non pas d'équivalents égaux de phosphore et d'hydrogène, comme l'a dit M. Le Verrier, mais de 2 équivalents de phosphore et 1 d'hydrogène ; si nous nous rappelons que le gaz spontanément inflammable a pour densité 1,761, tandis que 1,214 est la densité du gaz non spontanément inflammable, comme l'a démontré M. Dumas ; alors il nous sera bien difficile d'admettre la théorie de l'isomérie.

« En effet, la différence entre les densités nous apprend que si les éléments des deux phosphures hydrogénés sont dans la même proportion, toutefois la condensation des gaz doit être plus grande dans le gaz spontanément inflammable que dans l'autre. Par conséquent, quand la modification spontanément inflammable passe à l'état non spontanément inflammable, il doit y avoir une augmentation dans le volume, ce qui est contraire à l'expérience. On ne peut donc dire que les deux gaz ne diffèrent que par la condensation........

« Il est aisé de voir combien la théorie de l'isomérie était défectueuse; avec elle, il était impossible d'expliquer tous ces faits et quelques autres que je passe sous silence ; j'avoue que la détruire n'était pas résoudre la question, c'était seulement apprendre qu'on ne savait pas. Tous les phénomènes semblaient, au contraire, s'expliquer, en admettant que le gaz spontanément inflammable était absolument le même que celui qui ne l'était pas, à cela près qu'il contenait une très petite quantité d'un gaz particulier, intermédiaire entre le phosphure solide et l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable.

« Mais pourquoi ce gaz intermédiaire était-il là en si petite quantité ? Comment s'y trouvait-il ? Quand prenait-il naissance ? Pourquoi n'était-il pas en proportion définie et semblait-il se séparer de toutes les lois générales de la chimie ?

« J'essayai d'approfondir ce mode d'envisager la question et je m'efforçai de voir si ce n'était pas seulement en apparence que les lois générales étaient changées : bientôt j'en acquis la presque certitude. L'expérience m'avait appris que 1 centième de gaz spontanément inflammable suffisait pour communiquer cette propriété à celui qui ne l'était pas. Examinant ensuite les résidus de la préparation des gaz spontanément et non spontanément inflammables, au moyen de phosphures de chaux et de l'eau pour le premier ; du phosphure de chaux et de l'acide chlorhydrique pour le second, je retrouvai une grande quantité de phosphure solide.

« Ce corps, si intimement lié à la cause de l'inflammabilité, ne se formait donc plus en quantité presque microscopique ; il se produisait, au contraire, en abondance.

« Il est aisé de concevoir quel intérêt devait avoir cette observation ; le fait devait être étudié avec soin ; il fallait rechercher toutes les circonstances qui se rattachaient à la formation, à la composition et à la décomposition de phosphure de chaux, avant d'entamer la question des hydrogènes phosphorés. C'est la marche que j'ai suivie. »

M. Paul Thénard fit alors une étude particulière du phosphure de calcium, et

de toutes les circonstances qui se rattachent à sa composition et à sa décomposition.

D'après ses analyses, le phosphure de calcium a pour formule

$$2\,(Ph\,O^5.\,2\,Ca\,O) + 5\,Ca^2.\,Ph$$

Ce composé traité par l'acide chlorhydrique se divise en deux parties : pour 3 équivalents de l'hydrure gazeux $Ph\,H^3$, il donne un équivalent d'hydrure solide $Ph^2\,H$.

M. Paul Thénard, d'après ses expériences, fut conduit à prévoir l'existence d'un phosphure intermédiaire entre le phosphure gazeux et le phosphure solide, auquel était dû l'inflammabilité du gaz hydrogène phosphoré.

« Il est à remarquer, en effet, que le phosphure solide, ajouté au phosphure gazeux qui se dégage lorsqu'on traite le phosphure de chaux par l'acide chlorhydrique, donnerait un corps intermédiaire, de composition simple, dans lequel l'hydrogène remplacerait le calcium dans le phosphure de calcium.

« Une multitude de substances, comme les acides bromhydrique, chlorhydrique, le protochlorure de phosphore, l'acide arsénieux, le sulfate de chaux en poudre, décomposaient ce corps par de simples effets de contact, de même qu'ils précipitent instantanément du phosphure solide quand on les met dans du gaz spontanément inflammable, et lui font perdre cette propriété.........

« Quel est l'état probable de ce nouveau corps ? S'il était gazeux, il paraît certain que (lorsqu'on décompose le phosphure de calcium par l'eau) il s'en produirait de grandes quantités, surtout au commencement de l'expérience ; son abondance serait alors accusée par le dépôt d'une grande quantité de matière jaune. S'il était solide, il semblerait trop peu volatil à la température de l'expérience pour être dissous et entraîné par le gaz, et lui communiquer des propriétés si singulières.

« Mais liquide, il remplissait toutes les conditions ; sa tension lui permettait d'être entraîné par un courant de gaz ; cependant il resterait, pour la plus grande partie, exposé à l'action décomposante de l'eau, de la chaux, du phosphure de calcium lui-même.

« Si j'ajoute, qu'en projetant peu à peu dans de l'acide chlorhydrique très faible du phosphure de calcium, il se déposait quelquefois une matière poisseuse qui, par le contact de l'air, prenait feu tout à coup, et qui ne pouvait être que du phosphure d'hydrogène, l'admission d'un phosphure intermédiaire et liquide ne paraîtra plus dénuée de fondement ; je devais tenter de le produire et déterminer les meilleures conditions de sa formation.

« Il est évident que le choix d'un lieu obscur devait être favorable ; je devais ensuite rechercher le point où le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable était doué de cette propriété au plus haut degré, afin d'en retirer le nouveau phosphure.

« Pour cela, je préparai du gaz spontanément inflammable, en chauffant l'appareil producteur à dives degrés : 20° et 100°, 40° et 80°, 60° et 70°, et me mettant d'ailleurs pour chaque changement de température dans des conditions de production tout à fait identiques ; puis je déterminai la quantité minimum

de gaz qu'il fallait dans chaque cas pour rendre spontanément inflammable un même volume de gaz hydrogène libre. C'est ainsi que je trouvai qu'entre 60 et 70 degrés le gaz possédait cette propriété au plus haut point.

« Je dois dire que dans une de ces expériences, ayant perdu de vue l'appareil pendant un instant, j'aperçus à mon retour un liquide incolore déposé en petites gouttelettes sur la paroi intérieure du tube à dégagement. Ce liquide réfractait si vivement la lumière qu'il attira mon attention ; bientôt je le vis devenir jaune, puis opaque, et finir par faire place à du phosphure solide ; c'était le phosphure d'hydrogène que je cherchais. »

M. Paul Thénard étudia ensuite les propriétés de ce phosphure liquide, son mode de formation, sa préparation, etc. Il lui assigna pour formule $Ph\,H^2$, ou mieux $5\,Ph\,H^2$.

ARSENIC.

L'arsenicum (ἀρσενικόν) des anciens n'était pas l'arsenic métallique, mais bien l'*orpiment* et la *sandaraque* (sulfures d'arsenic). « L'arsenic, dit Pline, se compose de la même matière que la sandaraque. Le meilleur est de la couleur du plus bel or ; celui qui est plus pâle, ou semblable à la sandaraque, est moins estimé. Il en est un troisième, qui participe du jaune de l'or et de la couleur de la sandaraque. Les deux dernières espèces sont écailleuses ; la première est sèche, pure, et se fend selon la direction de ses veines très déliées. »

Aristote, Théophraste et Dioscoride parlent également de l'orpiment et de la sandaraque.

Strabon nous apprend qu'on exploitait une mine de *sandaraque* dans la province du Pont. « Sous le nom de Sandaracurgium on désigne une montagne dans laquelle on a pratiqué de profondes excavations et de longues galeries donnant accès aux ouvriers mineurs, que les fermiers chargés de l'exploitation sont réduits à recruter parmi les esclaves vendus comme malfaiteurs ; car, indépendamment des fatigues attachées à ce genre de travail, on assure que l'air qui circule dans ces mines est rendu irrespirable et mortel par l'odeur infecte des terres qui contiennent le minerai, ce qui abrège nécessairement la vie des ouvriers. Et le fait est qu'on est souvent obligé d'interrompre les travaux devenus complètement improductifs, parce que le nombre des ouvriers, qui en temps ordinaire est de plus de deux cents, est sans cesse diminué par les maladies et les décès. »

On ignore quel est le chimiste qui prépara le premier l'arsenic métallique. Peut-être est-ce Albert-le-Grand qui l'obtint en traitant une partie d'orpiment avec deux parties de savon. Paracelse dit que l'arsenic traité à la sublimation avec la chaux d'œufs devient blanc comme de l'argent ; il semble donc avoir connu l'arsenic métallique.

Cependant, d'après M. Berthelot, l'arsenic métallique aurait été connu bien auparavant. « On savait, dit-il, changer les sulfures d'arsenic en acide arsé-

nieux par des grillages ménagés, précédés par l'action de divers réactifs (vinaigre, sel, etc.), ainsi que le montre une description détaillée d'Olympiodore, auteur du Ve siècle.

« En voici le résumé : « L'arsenic (sulfuré) est une espèce de soufre qui se volatilise promptement...Prenant de l'arsenic lamelleux couleur d'or 14 onces, tu « le coupes en morceaux, tu le phorphyrises... : puis tu fais tremper dans du vi« naigre, pendant 2 ou 3 jours et autant de nuits, la matière renfermée dans un « vase de verre à col étroit, afin qu'elle ne se dissipe pas... décante ensuite et lave « avec de l'eau pure jusqu'à ce que l'odeur de vinaigre soit disparu... Laisse la « masse se dessécher et se contracter à l'air ; mélange et broie avec 5 onces de sel « de Cappadoce... Opère ensuite dans un vase de verre luté, vase imaginé par « Africanus (auteur du IIIe siècle), et muni d'un double couvercle luté, afin que « l'arsenic brûlé ne se dissipe pas. Fais-le donc brûler à plusieurs reprises et pul« vérise-le, jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc. On obtient ainsi de l'alun blanc et « compact ».

« On voit que l'acide arsénieux est désigné dans ce passage sous le nom d'*alun*: ailleurs, il est appelé *céruse*. Mais la description ne laisse aucun doute sur sa nature.

« En faisant réagir soit l'acide arsénieux, soit les sulfures d'arsenic sur les métaux purs ou alliés, par fusion dans un creuset, ou par évaporation et cémentation dans un appareil de digestion, les alchimistes communiquaient aux métaux diverses teintures superficielles ou profondes, de façon à obtenir soit des alliages blancs, analogues au tombac, soit des alliages dorés ; alliages qu'ils cherchaient ensuite à faire passer pour de l'or ou de l'argent véritable.

« Ces teintures des métaux, analogues à celles que développent le mercure, jointes à la volatilité de l'arsenic et de ses composés, les conduisirent à assimiler l'arsenic lui-même au mercure et à le regarder comme un second mercure, mercure tiré de l'arsenic (sulfuré) ou de la sandaraque, par opposition au mercure ordinaire tiré du cinabre. L'aptitude de l'arsenic métallique à se sublimer à la façon du mercure, dans des conditions de température et de désulfuration analogues, ainsi que sa faculté de ramollir les métaux et de former avec eux des alliages fusibles et colorés ; enfin, l'existence du réalgar, souvent confondu avec le cinabre, en raison de sa couleur, donnaient une force apparente à cette assimilation.

« Fixez le mercure tiré de l'arsenic (sulfuré) ou de la sandaraque, dit le Pseu« do-Démocrite, projetez-le sur le cuivre et le fer traité par le soufre, et le métal « deviendra blanc ». Ailleurs, dans un fragment, attribuable à Zosime, sous le titre de « Fabrication du mercure », on lit : « Prenant de la céruse et de la « sandaraque par parties égales, délaie avec du vinaigre jusqu'à ce que la mas« se s'épaississe ; ensuite, mettant dans un vase non étamé, recouvre avec un « couvercle de cuivre ; lute tout autour et fais chauffer doucement sur des « charbons. Lorsque tu présumes que l'opération est à point, découvre légère« ment, et, avec une barbe de plume, enlève le mercure ».

« Cette préparation est fort claire, ajoute M. Berthelot, à quelques détails près : elle répond à une préparation d'arsenic métallique sublimé. Les traités des alchimistes grecs renferment un grand nombre d'indications analogues ».

Schroeder, dans sa *Pharmacopée* publiée en 1649, indique un procédé pour obtenir le régule d'arsenic en décomposant l'orpiment au moyen de la chaux, ou l'acide arsénieux par le charbon.

En 1675, Lemery fit connaître la méthode suivante : « Pulvérisez et mêlez exactement une livre d'arsenic avec six onces de cendres gravelées ; incorporez cette poudre dans une livre de savon mou, et faites une pâte que vous mettrez dans un grand creuset, et vous le couvrirez d'un couvercle de terre qui ait un trou au milieu ; placez votre creuset dans un fourneau à vent, et donnez un petit feu au commencement, puis l'augmentez assez fort, afin que la matière se mette en fusion bien claire ; jetez-la dans un mortier graissé avec du suif ou dans un culot : frappez un peu autour avec des pincettes, et laissez refroidir la matière, puis la renversez, vous trouverez au fond du mortier un régule d'arsenic que vous séparerez des scories. »

Brandt, en 1733, fit une étude spéciale de l'arsenic. Macquer en 1745, Monnet en 1773, Bergman, en 1777, et Schéele complétèrent les recherches de Brandt. Brouwall est le premier qui ait classé l'arsenic parmi les métaux, en se fondant principalement sur l'aspect extérieur, l'éclat et le densité de ce corps. Il reconnut, en outre, que l'arsenic et le soufre se trouvent dans presque tous les minerais.

ACIDE ARSÉNIEUX

L'acide arsénieux était connu depuis fort longtemps sous le nom d'arsenic blanc ; Dioscoride, en effet, en fait déjà mention. Mais ce fut Brandt, qui, en 1773, le considéra le premier comme une chaux (oxyde) métallique.

Au moyen-âge les empoisonnements avaient lieu surtout avec l'arsenic *sublimé*, c'est-à-dire avec l'acide arsénieux. Charles le Mauvais, roi de Navarre, chargea, en 1384, le ménestrel Woudremer d'empoisonner Charles VI, roi de France, le duc de Valois, son frère, et ses oncles les ducs de Berri, de Bourgogne et de Bourbon. Voici les instructions qu'il lui donna à ce sujet : « Il est une chose qui se appelle *arsenic sublimat*. Si un homme en mangeait aussi gros que un poiz, jamais ne vivrait. Tu en trouveras à Pampelune, à Bordiaux, à Bayonne et par toutes les bonnes villes où tu passeras, à hotels des apothicaires. Prends de cela et fais en de la poudre, et quand tu seras dans la maison du roy, du comte de Valois, son frère, des ducs de Berry, Bourgoigne et Bourbon, tray-toi près de la cuisine, du dréçouer, de la bouteillerie et de quelques autres lieux où tu verras mieulx ton point ; et de cette poudre met ès potages, viandes ou vins, au cas que tu le pourras faire à ta seureté ; autrement ne le fay point. » Voudremer fut pris, jugé et écartelé en place de Grèves, en 1384.

C'est avec l'acide arsénieux que la Toffana composait, à la fin du XVII[e] siècle, le poison qu'on nommait alors *aqua Toffana acquetta di Napoli*, et avec lequel elle fit périr, dit-on, plus de six cents personnes. entre autres, deux papes, Pie III et Clément XIV. En 1718, le procès de la Toffana fut instruit à Rome. Soumise à la question, elle déclara qu'elle ne ferait connaître son secret qu'au pape

et à l'empereur Charles VI, qui se trouvait alors en Italie. L'empereur le communiqua ensuite à Garelli, son médecin, qui en fit part à son ami Hoffmann, dont l'ouvrage publié en 1729 revéla le secret de la Toffana.

L'acide arsénieux était le poison favori des Borgia et de la Brinvillers.

ACIDE ARSÉNIQUE

L'acide arsénique a été découvert par Schéele, en 1775. « On prend, dit-il, deux onces d'arsenic blanc réduit en poudre très fine dans un mortier de verre; on les met dans une cornue de verre : on verse dessus sept onces d'acide muriatique pur ; on adopte le récipient et on fait bouillir doucement le mélange jusqu'à ce que l'arsenic soit dissous. Avant que la dissolution soit refroidie, on y ajoute 3 $^1/_2$ onces d'acide nitreux pur (a. nitrique); on remet dans la cornue l'acide qui avait déjà passé dans le récipient; on ajuste de nouveau le récipient, mais sans luter cette fois les jointures. Le mélange commence à bouillonner, et il s'élève un esprit de nitre plus volatil et plus rouge ; on continue à distiller doucement jusqu'à ce qu'on ne voye plus de vapeurs rouges; on ajoute alors une once d'arsénic bien pulvérisé; on place le récipient et on fait bouillir jusqu'à ce qu'elle soit dissoute. Après cela on verse dans la cornue 1 $^1/_2$ once d'acide nitreux, qui occasionne une nouvelle effervescence et des vapeurs rutillantes; le récipient étant ajusté, on distille jusqu'à siccité ; il reste une masse blanche; à la fin on augmente le feu jusqu'à ce que la matière soit rouge partout. L'acide qui a passé dans le récipient peut être employé plusieurs fois pour la même opération. Quand la cornue est refroidie on la casse pour en tirer la masse blanche, que l'on met dans un flacon ».

Schéele a décrit les principales propriétés de l'acide arsénique, et en a fait le premier une histoire presque complète.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ

Ce gaz fut découvert par Schéele, en 1775, dans le cours de ses expériences sur l'acide arsénique. « Le zinc, dit-il, est le seul de tous les métaux et demi-métaux qui, étant traité à la digestion avec l'acide arsenical, fasse effervescence; il devient noir, et l'acide est rendu opaque par la quantité de poudre noire... L'air trouvé dans la vessie vide qui avait été liée sur le matras pendant la dissolution, donne les résultats suivants : 1° il n'est pas absorbé par l'eau et ne précipite pas l'eau de chaux; 2° mêlé avec deux parties d'air commun, il n'a pas été diminué; 3° ayant présenté une chandelle allumée à l'orifice du flacon, il s'alluma avec détonation, la flamme s'étendit sur la main et la couvrit d'une couleur brune; c'était du régule d'arsenic, et qui laissa une odeur arsenicale désagréable; l'intérieur du vaisseau était couvert d'une croûte noire. C'est donc du gaz inflammable qui tient en dissolution de l'arsenic. »

Proust fit la même remarque en traitant de l'étain arsénifère par l'acide chlorhydrique.

Ce gaz fut analysé par Gay-Lussac et Thénard.

Gehlen, en 1815, indiqua une nouvelle méthode pour la préparation de l'hydrogène arsénié. « Pour voir, dit-il, comment l'arsenic se comporterait avec la potasse caustique, on en mit 200 grains avec trois fois autant de lessive de potasse caustique, dans un appareil distillatoire propre à recueillir les gaz. Dans le commencement il ne se dégagea que de l'air des vaisseaux, et on ne recueillit ensuite aucun gaz, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'eau fût évaporée, que la lessive se fût épaissie et eût commencé à se boursouffler. Alors commença un dégagement de gaz qui se soutint avec rapidité, jusqu'à ce que la masse fut desséchée; et, sur la fin, on donna un coup de feu assez violent pour faire rougir le fond de la retorte. J'avais l'intention de placer celle-ci dans un bain de sable pour la chauffer plus fortement ; mais il fallut y renoncer parce qu'elle avait des fêlures dans le fond. Le gaz qui s'était développé n'était point odorant, et il brûlait avec la flamme légère et à peine perceptible du gaz hydrogène, sans donner aucune odeur. Le résidu dans la retorte occupait un grand espace; quand on l'eut retiré, on reconnut qu'il était poreux, d'un brun rouge foncé dans la partie inférieure, tirant au noir dans la partie supérieure, dans les cavités de laquelle on observait de petits cristaux octaèdriques d'arsenic. La masse attira promptement l'humidité de l'air, et sa couleur passa du brun rouge au noir brunâtre. Arrosée avec de l'eau, elle s'y délaya promptement, s'échauffa et montra un boursoufflement rapide, mais qui s'arrêta bientôt. Le gaz qui se développa avait une odeur d'ail, ayant quelque chose de particulier, et ressemblant un peu à celle du gaz hydrosulfurique. Après qu'on eut séparé tous les morceaux de verre et lavé les plus beaux cristaux d'arsenic, on filtra la partie liquide, qui était très alcaline, et le résidu fut lavé sur le filtre. »

Gehlen, au cours de ses expériences, périt au bout de neuf jours de cruelles souffrances, pour avoir respiré imprudemment une quantité très faible de ce gaz. En faisant une expérience qui devait produire de l'hydrogène arsenié, comme le gaz ne se dégageait pas, il flaira les bouchons pour reconnaître si l'appareil perdait. Il dut en respirer très peu, et, cependant, au bout d'une heure, il fut pris de vomissements violents accompagnés de frissons et d'une faiblesse extrême. Tous les soins qui lui furent prodigués ne purent rien contre le poison énergique qu'il avait respiré.

L'appareil, connu sous le nom *d'appareil de Marsh*, pour la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement, a été imaginé, en 1836, par James Marsh, employé de l'arsenal de Londres.

CHAPITRE V

MÉTALLOÏDES DE LA QUARTIÈME FAMILLE ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

Carbone. — Bore. — Silicium.

CARBONE

DIAMANT

Le diamant est connu dans l'Inde depuis la plus haute antiquité. Les *Védas*, le *Râmâyana*, le *Mahabharata* et surtout les *Puranas* en parlent fréquemment. En Occident, au contraire, le diamant ne fut connu qu'assez tard. Homère, en décrivant la toilette de Junon, au moment où cette déesse s'apprête à aller trouver Jupiter sur le Gargare, dit « qu'elle suspend à ses oreilles un triple diamant (ἀδάμας), dont les feux l'embellissent encore. » Mais, comme le fait remarquer M. Boutan, dans sa *monographie du diamant* publiée dans l'*Encyclopédie chimique*, si la pierre dont parle Homère avait été un véritable diamant, il serait difficile de s'expliquer comment la notion de cette gemme si précieuse se fût perdu ensuite chez un peuple qui avait le goût du beau si développé, et que Platon n'eût rien laissé de précis non seulement sur ses propriétés, mais sur son existence même.

Théophraste, dans son *Traité des pierres précieuses*, ne comprend pas l'*adamas* dans sa liste des gemmes, et n'y fait allusion qu'incidemment comme à une substance incombustible ; n'est-il pas évident qu'il ne l'eût pas omis pour peu que le diamant eût été connu de ses contemporains. Il est donc fort probable qu'au temps de Théophraste, c'est-à-dire trois siècles avant notre ère, on ne connaissait pas encore le diamant véritable ; tout ce qui est désigné sous ce nom par les auteurs plus anciens que lui n'était sans doute qu'une pierre dure, peut-être le corindon.

« C'est entre Théophraste et Pline, dit M. Boutan, c'est-à-dire du IIIe siècle avant notre ère au siècle d'Auguste, que le diamant paraît avoir fait pour la première fois, au moins d'une façon incontestable, son entrée en Europe, et l'on est autorisé à croire que ce fut à la suite des expéditions d'Alexandre et de Séleucus, qui amenèrent des relations fréquentes entre les ports de la mer Rouge et ceux de la côte de Malabar, surtout après la découverte des moussons par

Hippalos. Ces relations ne furent d'ailleurs pas interrompues lorsque la domination romaine eut remplacé la domination macédonienne, car on rapporte que deux rois indiens envoyèrent des députations à Auguste, et que Claude reçut un peu plus tard une ambassade du rajah de Ceylan. Il n'y a malheureusement que les noms des minéralogistes de cette époque, grecs pour la plupart, qui soient parvenus jusqu'à nous : leurs ouvrages, s'ils avaient été conservés, auraient probablement jeté quelque jour sur l'époque de l'introduction du diamant en Occident ; mais tous, où à peu près tous, ont complètement disparu. »

D'après M. King, la première mention indiscutable du diamant se trouve dans Manilius, auteur contemporain d'Auguste, qui dit en parlant de cette pierre précieuse :

Sic adamas, punctum lapidis, pretiosor auro.

Il le caractérise par sa petite taille et par sa valeur.

Dans son *Histoire naturelle*, Pline parle longuement du diamant. « A la tête, non seulement des pierreries, mais encore de toutes les richesses humaines, figure le diamant, que longtemps les rois seuls, et peu de rois, connurent. Comme il ne se trouvait que dans les mines d'or, et en très petite quantité, on en avait conclu qu'il n'accompagnait que l'or et qu'il ne naissait que dans son sein. Selon les anciens, on n'en trouvait que dans les mines de l'Ethiopie, entre le temple de Mercure et l'île de Méroé : gros à peine comme un pépin de concombre, il le rappelait aussi par la couleur.

« On en connaît aujourd'hui six espèces. Le diamant de l'Inde prend naissance non point dans l'or, mais dans un minéral voisin du cristal, auquel d'ailleurs il ressemble, soit par sa transparence, soit par ses six côtés terminés en pointe : quelquefois il paraît formé de deux moitiés opposées qui ressemblent à deux cônes réunis par la base. Sa grosseur est celle d'un noyau d'aveline. Le diamant d'Arabie lui ressemble, et se trouve dans la même gangue, mais il est plus petit : d'autres ont la pâleur de l'argent et ne se trouvent que dans l'or de la première qualité. On les éprouve sur l'enclume, et ils résistent si bien aux coups que le fer rebondit de part et d'autre, et que souvent l'enclume se fend : en effet, la dureté du diamant défie toute description : il est d'ailleurs inaltérable au feu et ne brûle jamais. C'est de cette force indomptée que lui vient le nom grec d'*adamas*. L'espèce dite *cenchros* n'a que la grosseur d'un grain de millet. Ceux de Macédoine se trouvent dans les mines d'or de Philippes et sont de la grosseur d'un grain de concombre. Vient ensuite le diamant trouvé à Cypre, qui tire sur l'azur ; on verra plus loin que c'est le plus utile en médecine. Le diamant *sidérite* à l'éclat métallique du fer : plus pesant que les autres espèces, il en diffère aussi en nature : les coups de marteau le brisent, un autre diamant le perce ; ce qui arrive aussi au diamant de Cypre. Aussi les regarde-t-on comme inférieurs et n'ont-ils du diamant que le nom ».

Comme on le voit par cette citation, Pline confondait d'autres pierres avec le véritable diamant. A côté de l'octaèdre, assez bien défini, se trouve indiqué une autre forme cristalline qui n'appartient pas au diamant, mais qui se rapproche, comme le dit Pline lui-même, de celle du cristal de roche. Le diamant de Cypre

paraît n'être qu'un saphir: la sidérite n'était probablement qu'une variété de corindon de couleur noirâtre. Quelques-uns des gisements indiqués par le naturaliste latin sont certainement erronés; il est a peu près certain que ni l'Ethiopie, ni l'Arabie, ni la Macédoine n'ont produit de diamant à aucune époque. Il est probable, comme le dit M. Boutan, que ces contrées désignaient non pas les gisements, mais bien plutôt les marchés qui fournissaient les diverses qualités de diamant énumérées plus haut.

Pline ajoute un peu plus loin. « Lorsqu'on réussit à casser le diamant, il se brise en fragments si petits qu'on les aperçoit à peine; ils sont recherchés par les graveurs qui les enchassent dans le fer, et, par ce moyen, entament aisément les substances les plus dures ».

Le diamant, suivant les anciens, était doué de propriétés merveilleuses. D'après Pline, le diamant a une si grande antipathie pour l'aimant, que mis auprès il ne lui permet pas d'attirer le fer, ou bien si l'aimant a déjà attiré le métal, le diamant saisit le fer et le lui enlève. De plus, le diamant neutralise les poisons, dissipe les troubles d'esprit, chasse les vaines terreurs.

Les connaissances acquises sur le diamant, et elles étaient peu nombreuses, restèrent stationnaires jusqu'au XVII[e] siècle.

En 1673, Boyle, suivant Henckel, vit s'élever des vapeurs âcres et abondantes d'un creuset, dans lequel il avait mis des pierres précieuses avec des diamants. Mais cette expérience, sur laquelle Boyle ne s'explique point, ne semble pas bien importante.

En 1694 et 1695, Averani et Targioni, de l'Académie *del cimento*, procédèrent, sur les ordres et avec l'aide du grand duc de Toscane, Cosme III de Médicis, à des expériences intéressantes sur le diamant et différentes pierres précieuses.

« Il fit mettre, dit le baron d'Holbach, pour environ six mille florins de diamants et de rubis dans des vaisseaux ou des creusets de forme conique, que l'on tint pendant 24 heures dans le feu le plus violent.

« Lorsqu'au bout de ce temps, on vint à ouvrir ces vaisseaux, on trouva que les rubis n'avaient éprouvé aucune altération; mais les diamants avaient entièrement disparu, au point qu'on n'en trouva pas les moindres vestiges.

« Ces expériences furent reprises à Florence à l'aide d'un verre ardent de Tschirnhausen, qui avait deux tiers d'aune de Florence de diamètre, et dont le foyer était à deux de ces aunes et demie de distance; pour augmenter sa force on y joignit encore une seconde lentille; par ces expériences le diamant résista beaucoup moins à l'action des rayons du soleil que toutes les autres pierres précieuses. Au bout de trente secondes un diamant de deux denari un quart (environ vingt grains) perdit sa couleur, son éclat et sa transparence, devint blanchâtre comme une calcédoine; au bout de cinq minutes on remarqua qu'il se formait des bulles à sa surface, et bientôt il se brisa en petits morceaux qui se répandaient çà et là, au point qu'on ne retrouva qu'un petit fragment triangulaire équilatéral, qui s'écrasa sous la lame d'un couteau et se réduisit en poudre si fine qu'on ne put l'apercevoir sans le secours du microscope. En un mot, les diamants sur lesquels on fit ces expériences ont toujours commencé par se gercer, s'éclater et ont fini par disparaître entièrement .. »

De ces expériences, les savants italiens conclurent que le diamant s'évapore ou se volatilise à la chaleur, sans cependant se douter qu'il est combustible.

Ce fut Newton qui émit nettement, en 1704, dans son *Optique*, l'hypothèse que le diamant devait être combustible. Cette idée passa inaperçue, et fut en quelque sorte, comme le remarque M. Boutan, découverte plus tard, dans ses œuvres, par Haüy qui la communiqua à Lavoisier.

« Newton, dit Haüy, ayant entrepris de comparer les puissances réfractives des différents corps diaphanes avec leurs densités, trouva qu'en général elles étaient à peu près en rapport les unes avec les autres, mais que les corps considérés sous ce point de vue, formaient deux classes distinctes, l'une de ceux qu'il appelle *fixes*, comme les pierres, l'autre de ceux qu'il appelle *gras, sulfureux* et *onctueux*. tels que les huiles, le succin, etc. Dans chaque classe la puissance réfractive variait à peu près dans le rapport de la densité ; mais les corps de la seconde classe, à densité égale, avaient une puissance réfractive beaucoup plus grande que ceux de la première.

« Or, le diamant, à raison de sa grande puissance réfractive, se trouvait placé parmi les corps onctueux et sulfureux ; et dans la table où Newton a présenté la série des rapports entre les puissances réfractives et les densités, le diamant est à côté de l'huile de térébenthine et du succin, deux substances éminemment inflammables. Newton avait conclu de ce rapprochement, que le diamant devait être une *substance onctueuse coagulée*, expression qui dans le sens que lui-même y attachait, en se conformant aux principes chimiques admis de son temps, doit être synonyme d'*inflammable*. »

La vérité, remarque à ce sujet Delafosse, est que la compétence de l'illustre savant était des plus hasardée, et que de nos jours elle eût paru fort peu vraisemblable.

Il existe, en effet, des substances naturelles qui ont presque le même pouvoir réfringent que le diamant, et qui ne sont nullement de nature combustible : tel est l'anatase par exemple.

Darcet répéta, le premier, en 1771, l'expérience du grand duc de Toscane. Il prit deux creusets en porcelaine et mit dans chacun d'eux un diamant ; il ferma l'un des creusets, et laissa l'autre ouvert. Il les plaça ensuite dans un fourneau de coupelles ordinaire. Les deux diamants disparurent. Il recommença l'expérience en fermant les creusets avec plus de soins, mais le résultat fut le même. Il plaça alors un diamant dans une boîte sphérique en porcelaine, formée de deux hémisphères, luta la jointure de ceux-ci et exposa l'appareil dans un four à porcelaine ; l'intérieur de la petite chambre où se trouvait le diamant fut enduite d'une espèce de fumée noire ; le diamant ne perdit cependant pas sensiblement de son poids : il avait la même dureté, retaillé il reprit le même éclat. Le même diamant remis au feu s'y volatilisa presque complètement. Darcet répéta ces expériences plusieurs fois et trouva toujours le même résultat.

Macquer les renouvela en présence de Darcet, Bucquet, Rouelle et Godefroy, et observa qu'avant la volatilisation le diamant était brillant et comme phosphorique, et qu'il y avait autour de lui comme une flamme pendant le temps de sa destruction.

« Malgré les résultats concordants ainsi obtenus, un joaillier, nommé Leblanc, ne voulant pas ajouter foi à la volatilisation du diamant, et prétendant que le feu était sans action sur lui, voulut en faire la preuve devant un public nombreux ; ayant pris une pierre d'une assez grande valeur, il la mit dans un creuset entouré d'un mélange de chaux et de poussière de charbon, et l'exposa à un feu violent. Le diamant disparut complètement » (Boutan).

Tel était l'état de la question, lorsque Lavoisier résolut de s'en occuper. Il communiqua les résultats de ses expériences à l'Académie des sciences le 29 avril 1772. Lavoisier exécuta successivement ses opérations à l'air libre et dans des creusets fermés, remplis de charbon en poudre, etc. Il trouva des différences sensibles entre ses résultats et ceux de Darcet ; il en conclut que ces différences peuvent tenir à la nature des vaisseaux employés, à la fermeture non hermétique, à ce que la porcelaine était une subtance peut-être plus poreuse qu'on ne le pensait généralement, et qui ne défendait pas d'une façon absolue le corps qu'elle renfermait du contact de l'air extérieur.

Un joaillier, Maillard, plaça des diamants dans le fourneau d'une pipe à tabac remplie de charbon en poudre fine, ferma exactement la pipe avec une petite lame de tôle, la recouvrit, l'enveloppa de toutes parts d'un lut et la mit dans un creuset enduit de craie sèche, lequel était lui-même contenu dans deux autres creusets abouchés l'un à l'autre. Le creuset fut soumis pendant deux heures à un feu très vif ; les diamants qu'il contenait ne furent en rien altérés et ne perdirent pas de leur poids.

Darcet et Rouelle exécutèrent ensuite une série d'expériences systématiques, et de cet ensemble Lavoisier conclut :

« 1° Que le diamant, qui se détruit en si peu de temps à l'air libre et par un degré de feu inférieur à celui nécessaire pour fondre l'argent, est au contraire un corps très réfractaire lorsqu'on le garantit du contact de l'air ;

« 2° Qu'il peut, même sans intermède et dans une boule de porcelaine cuite, soutenir sept heures du feu le plus violent sans être sensiblement altéré ;

« 3° Que cependant cette extrême violence du feu, continuée pendant plusieurs jours, l'altère à la longue lorsqu'il est sans intermède, en diminue sensiblement le poids et l'évapore enfin entièrement ;

« 4° Que ce même diamant, lorsqu'il est environné d'une suffisante quantité de poudre de charbon, devient tellement fixe qu'il peut résister pendant huit jours au feu du fourneau de porcelaine sans souffrir la moindre altération ;

« 5° Que lorsque l'intérieur des boules de porcelaine est d'un trop petit diamètre et que le diamant ne peut pas être environné d'une quantité de poudre de charbon suffisante, il n'est pas alors aussi fixe, mais que l'extrême violence du feu lui fait subir à la longue quelque altération ;

« 6° Que lorsque le diamant a été attaqué par le feu, quoique environné de poudre de charbon, communément le charbon lui-même a subi quelque altération, de sorte qu'on peut regarder le degré de fixité du diamant comme à peu près égal à celui du charbon ;

« 7° Enfin, que le diamant réduit en vapeur passe à travers les boules et les

creusets de la porcelaine même la mieux cuite, lorsqu'ils sont rouges et embrasés, à moins qu'on n'aime mieux croire qu'il se fait jour à travers les jointures, quelque exactement lutées qu'elles soient. »

Dans un deuxième mémoire, Lavoisier rend compte des expériences de combustion qu'il a renouvelées, mais cette fois au foyer d'un verre ardent et sous une cloche, tantôt en la laissant remplie d'air, tantôt après avoir fait le vide ou y avoir introduit le gaz des effervescences (acide carbonique).

Il trouve que dans le premier cas le volume de l'air diminue, que cet air précipite maintenant l'eau de chaux, et que ce précipité fait effervescence avec les acides. Il en conclut que l'air s'est rapproché jusqu'à un certain point de la nature du fluide élastique ou gaz qui se dégage des effervescences.

Il répéta alors ces mêmes expériences sur le charbon ordinaire (braise de boulanger réduite en poudre) qui donna les mêmes résultats, et conclut ainsi :

« On n'aurait pas pu soupçonner qu'il eût pu se trouver quelque rapport entre le charbon et le diamant, et il serait déraisonnable sans doute de pousser cette analogie trop loin, elle n'existe que parce que l'un et l'autre semblent devoir être rangés dans la classe des corps combustibles et qu'ils sont à peu près ceux qu'on peut regarder comme les plus fixes de cette classe, lorsqu'on les garantit du contact de l'air. »

Et plus loin, il ajoute : « Le lecteur ne manquera pas de demander après avoir lu ce mémoire, peut-être trop long, qu'est-ce que le diamant ?

« J'avoue qu'il est encore impossible de répondre d'une manière très satisfaisante à cette question, et peut-être même ne sera-t-il jamais possible d'y répondre : cependant pour résumer ce que nous avons de connaissance à cet égard, il semble qu'on peut regarder comme à peu près prouvé : 1° que le diamant est un corps combustible, à un degré de chaleur à peine capable de fondre l'argent ; 2° que comme la plupart des corps combustibles il donne une substance noire et comme charbonneuse à sa surface ; 3° que lorsque les circonstances s'oppoposent à sa combustion, il devient presque aussi fixe que le charbon ; 4° que cependant on peut, par un degré de chaleur très violent et supérieur même à celui des fourneaux de porcelaine, parvenir à le volatiliser, et qu'il se réduit alors, au moins en partie, en vapeur incoercibles, en une espèce de gaz qui précipite l'eau de chaux et qui a beaucoup de ressemblance avec le gaz dégagé des effervescences, des fermentations et des réductions métalliques. »

Il résulte des conclusions mêmes de Lavoisier, qu'on savait, en 1772, que le diamant est combustible et qu'il a de grandes analogies avec le charbon, mais on ignorait encore que tous deux ont la même composition chimique.

Bergman s'occupa, sans y réussir, de déterminer la nature du diamant. Comme résumé de ses expériences, il dit : « L'action lente de l'alcali peut faire penser qu'il tient un peu de quartz, mais très fortement enchaîné ; les précipités annoncent une terre soluble dans les acides, dont il faut déterminer les caractères, en opérant sur des quantités plus considérables ; la présence d'une matière inflammable est indiquée par la déflagration, par la fumée et par les pellicules noires, à moins qu'on ne préfère les attribuer à quelques matières étrangères qui se seraient trouvées accidentellement dans l'égrisé du commerce. »

En 1797, Smitson Tennant, ayant fait brûler un diamant au moyen du nitre dans un étui d'or fermé à un bout et terminé à l'autre par un tube en verre pour recevoir le gaz dégagé, obtint une quantité d'acide carbonique qu'il jugea égale à celle que produirait un même poids de charbon ; il en conclut que le diamant était constitué uniquement par du carbone.

Guyton-Morveau a tiré la même conséquence de ses expériences sur le diamant ; en fondant au feu de forge du fer avec de la poudre de diamant, il obtint de l'acier, c'est-à-dire que le fer, après cette opération, était devenu susceptible d'acquérir des pôles par le contact d'un aimant.

Clouet, Welter et Hachette répétèrent cette expérience dans le laboratoire de l'Ecole polytechnique.

En 1812, Guyton entreprit une nouvelle série d'expériences sur la combustion du diamant pour reconnaître si cette gemme contenait de l'hydrogène ; mais il n'en trouva aucun indice.

Davy, en 1814, établit que l'acide carbonique était le seul produit de la combustion du diamant, en faisant brûler du diamant dans de l'oxygène pur à l'aide de lentilles et en mesurant la quantité d'acide carbonique produit. Ayant fait absorber ce gaz par l'eau de chaux, il constata que le précipité formé dégageait par l'action des acides la même dose d'acide carbonique qu'un poids semblable de carbonate de chaux naturel. Il vérifia que dans la combustion du diamant, il ne se forme pas d'eau, et que par conséquent il ne renferme pas d'hydrogène.

On était donc à peu près fixé, à cette époque, sur la nature du diamant.

En 1817, dans son *Traité des pierres précieuses*, Haüy écrit que « le diamant a passé dans la classe des substances inflammables, comme étant uniquement composé de charbon. » Cependant cette affirmation n'était pas encore acceptée d'une manière générale, car Caire dit encore en 1826 que « si les dernières expériences sur le diamant indiquent que sa base est le carbone, on n'est cependant pas bien assuré encore s'il est pur ou combiné avec l'oxygène. »

En 1840, Dumas rendit compte des expériences qu'il avait entreprises avec Stas pour déterminer le poids atomique du carbone. Il annonça que le poids de l'acide carbonique dégagé par la combustion d'un poids donné de diamant, déduction faite du poids des cendres, est le même que celui fourni par un poids égal de charbon pur, ce qui démontre, à cause de la rigueur des expériences, d'une manière irrévocable, l'identité des deux substances.

On a sans doute remarqué ces mots « déduction faite des cendres ». Tous les diamants laissent, en effets, des cendres après leur combustion. « Tous les diamants que nous avons brûlés, disent Dumas et Stas, ont laissé un résidu, une cendre, si l'on peut s'exprimer ainsi. Ce résidu consiste tantôt en un résidu spongieux d'une teinte jaune rougeâtre, tantôt en parcelles jaune-paille et cristallines, tantôt en fragments incolores et cristallins aussi........

« Cette portion du diamant qui n'est pas du carbone pur, ne consiste pas en parcelles adhérentes à la surface des cristaux brûlés ou mêlées avec eux. Nous avons retrouvé les mêmes résidus dans des combustions faites sur des cristaux très gros, bien brossés et bouillis longtemps avec de l'eau régale.

« Ces matières minérales appartiennent donc au cristal lui-même ; elles ont été emprisonnées entre ses propres lames au moment de sa formation, et de leur détermination précise ressort, comme conséquence inévitable, l'exacte connaissance de la situation géologique des gîtes de diamant. la nature ayant déposé dans les cristaux mêmes de cette belle substance leur certificat d'origine, tant et si vainement cherché....

« D'après leur aspect divers et leur nature générale, on pouvait prévoir que les cendres du diamant varieraient de proportion. Nous en avons obtenu au moins 1 partie pour 2000 de diamant, et quelquefois 1 partie pour 500. Nous ne doutons pas que les diamants les plus purs, ceux dont la couleur et la transparence ne laissent rien à désirer, ne puissent brûler sans résidu. Mais les diamants brûlés ou taillés, que leur plus bas prix nous avait fait choisir, ont tous laissé quelque matière minérale appréciable.... »

Pour opérer la combustion de ces diamants, Dumas et Stas les mirent dans le tube à analyse organique ordinaire, muni des tubes à acide sulfurique et à potasse que Boussingault avait employé pour l'analyse de l'air.

MM. Friedel et Chatrian repétèrent plus tard les expériences sur la combustion du diamant ; ils ont trouvé, par la combustion de 0gr, 4705 de diamant très blanc, un résidu pesant 0 gr, 0007 ; et par celle de 0 gr, 8621, un résidu pesant 0 gr, 0005.

On est donc aujourd'ui complètement fixé sur la composition chimique du diamant ; le diamant absolument pur est constitué exclusivement de carbone.

Cette pierre si précieuse et si belle ne diffère donc du charbon de terre, du graphite et du noir de fumée que par l'arrangement de ses atômes.

Les principales mines de diamants sont les suivantes :

Mines de l'Inde. — Ces mines sont connues depuis fort longtemps : Pline en fait déjà mention.

Tavernier, qui fit plusieurs voyages aux Indes, vers le milieu du XVII[e] siècle, nous a laissé la description de quelques mines de diamants de cette contrée. Voici ce qu'il en dit :

« Tout autour du lieu (Raolconde, à cinq journées de marche de Golconde), où se trouvent les diamants, la terre est sablonneuse et pleine de roches et de taillis, à peu près comme aux environs de Fontainebleau. Il y a dans ces roches plusieurs veines, tantôt d'un demi-doigt de large et tantôt d'un doigt entier, et les mineurs ont de petits fers crochus par le bout, lesquels ils fourrent dans ces veines pour en tirer le sable ou la terre qu'ils mettent dans des vaisseaux, et c'est ensuite parmi cette terre qu'on trouve les diamants. Mais parce que ces veines ne vont pas toujours droites, et que tantôt elles montent, tantôt elles baissent, ils sont contraints de casser ces roches en suivant néanmoins toujours la trace des veines. Après qu'ils les ont toutes ouvertes, et qu'ils ont ramassé la terre ou le sable qui y pouvait être, alors ils se mettent à la laver pendant deux ou trois fois et cherchent parmi cette terre ce qu'il peut y avoir de diamants. C'est à cette mine que se trouvent les pierres les plus nettes et les plus blanches d'eau ; mais le mal est que pour tirer plus aisément le sable de ces roches, ils donnent de si grands coups d'un gros levier de fer, que cela *étonne* le diamant

et y met des glaces. C'est ce qui fait qu'on trouve à cette mine quantité de pierres faibles, car dès que les mineurs voyent une pierre où la glace est un peu grande, ils se mettent à la cliver, c'est-à-dire à la fendre, à quoi ils sont beaucoup plus stylés que nous.

« Il y a, à cette mine, quantité de diamantaires, et chacun n'a qu'une roue qui est d'acier et à peu près de la grandeur ordinaire de nos assiettes. Ils ne mettent qu'une pierre sur chaque roue et arrosent incessamment la roue avec de l'eau jusqu'à ce qu'ils aient trouvé le chemin de la pierre. Le chemin étant trouvé, ils prennent de l'huile et n'épargnent pas la poudre de diamant comme étant à grand marché, pour faire courir la pierre plus vite, et ils la chargent aussi bien plus que nous ne faisons. J'ai vu mettre sur une pierre 150 livres de plomb...

« A sept journées de Golconde, tirant droit au Levant, il y a une autre mine de diamants appelée Gani dans la langue du pays, et Coulour en langue persienne.

« La première fois que je fus à cette mine, on pouvait compter jusqu'à 60.000 personnes qui y travaillaient, tant hommes que femmes et enfants qui y sont employés à divers offices, les hommes à bêcher, et les femmes et les enfants à porter la terre, car on cherche la pierre à cette mine de toute autre manière qu'à celle de Raolconde. Après que les mineurs ont reconnu la place où ils veulent travailler, ils aplanissent tout proche une autre place, de pareille étendue et même un peu plus grande, autour de laquelle ils font une enceinte de muraille d'environ deux pieds de haut. Au pied de ce petit mur, ils font, de deux en deux pieds, des ouvertures pour écouler l'eau, lesquels ils ferment jusqu'à ce qu'il soit temps que l'eau s'écoule ». . . . .

Les ouvriers accomplissent alors certaines cérémonies religieuses plus ou moins bizarres : puis,

« Le repas fini, chacun commence à travailler ; les hommes à fouiller la terre et les femmes et les enfants à la porter dans la place qui a été préparée comme je l'ai dit ci-devant. Ils fouillent jusqu'à dix ou douze ou quatorze pieds de profondeur, mais dès qu'ils ont trouvé l'eau, il n'y a plus rien à espérer. Toute la terre étant portée dans cette place, hommes, femmes et enfants prennent avec les cruches l'eau qui est dans les creux qu'ils ont faits et la jettent sur la terre qu'ils en ont ôtée pour la détremper, la laissant ainsi un jour ou deux, selon la dûreté de la terre, jusqu'à ce qu'elle vienne en bouillie. Cela étant fait, ils ouvrent les trous qu'ils ont faits à la muraille pour donner passage à l'eau, et en jettent encore d'autre par dessus, afin que cela entraîne tout le limon, de sorte qu'il n'y reste que le sable. Il y a telle terre qu'il y a besoin de laver deux ou trois fois. Ensuite ils laissent sécher le tout au soleil, ce qui est bientôt fait à cause de sa grande ardeur. Ils ont de certains paniers faits à peu près comme un van, dans lesquels ils mettent de cette terre, laquelle ils secouent comme quand nous voulons nettoyer le blé. La menue poussière s'en va et le gros demeure, qu'ils remettent après sur cette terre. Toute cette terre étant ainsi vannée, ils l'étendent avec une manière de rateau et la rendent la plus unie qu'il leur est possible. Alors ils se mettent tous ensemble sur cette terre avec chacun un billot de bois en forme de

gros pilon large par le bas d'un demi pied et ils en battent la terre, en allant d'un bout à l'autre toujours battant par deux ou trois fois. Après ils la remettent dans des paniers et la vannent comme ils ont fait la première fois ; puis ils l'étendent encore et ils se mettent enfin tous ensemble à un des bords pour manier cette terre et chercher le diamant. »

Tavernier raconte ensuite comment on recueille les diamants dans le Gouël, rivière qui va se jeter dans le Gange et qui passe au pied du Soumelpour :

« Voici de quelle manière on cherche le diamant dans cette rivière. Après que les grandes pluies sont passées, ce qui est d'ordinaire au mois de décembre, on attend encore tout le mois de janvier que la rivière s'éclaircisse, parce qu'en ce temps là, en plusieurs endroits, elle n'a pas plus de deux pieds, et qu'elle laisse beaucoup de sable tout découvert. Sur la fin de janvier ou au commencement de février, tant du bourg de Semelpour que d'un autre qui est à vingt costes au-dessus sur la même rivière, et de quelques petits villages de la plaine, il sort environ 8.000 personnes de tous âges capables de travailler. Ceux qui sont experts connaissent au sable s'il y a quelques diamants dedans, quand ils voyent parmi le sable quelques petites pierres qui ressemblent fort à celles que nous appelons pierres de tonnerre. On commence à chercher dans la rivière au bourg de Soumelpour et on va toujours en remontant jusqu'aux montagnes d'où elle sort, et qui sont éloignées du bourg d'environ cinquante costes. Aux endroits où on croit qu'il y a des diamants, on tire le sable de cette manière :

« On entoure ces endroits-là de pierres, de fascines et de terre, comme quand on veut faire l'arche d'un pont, afin d'épuiser l'eau et de mettre la place à sec. Alors on tire tout le sable et on ne fouille pas plus que la profondeur de deux pieds. Tout ce sable est porté et étendu sur une grande place préparée au bord de la rivière et entourée d'une petite muraille haute d'un pied et demi environ. On fait des trous au pied, et quand on a rempli cette place d'autant de sable qu'on juge à propos, on y jette de l'eau, on le lave et on le brosse, et tout le reste se fait comme à la mine que j'ai décrite plus haut. »

Mines du Brésil. — La découverte du diamant au Brésil est due à Sébastien Lene do Prado ; elle eut lieu en 1725, dans le torrent nommé Ribeiro-Manso, affluent du fleuve Jiquitinhouha. Les premières gemmes furent trouvées par les sauvages dans les torrents qui descendent de la chaîne Mantiqueia, dans les environs du lieu nommé Tejuco, où a été bâtie la ville de Diamantina.

Mines du Cap. — Ces mines ont été découvertes en 1867. « Bien que, dit M. Boutan, d'après MM. Jacobs et Chatrian, ces gisements aient été signalés dès 1750 sur une carte dressée par des missionnaires français, et que d'ailleurs il fût parvenu quelques diamants en Europe par la voie de la côte orientale, la tradition s'en était complètement perdue, et c'est seulement à cette époque qu'un enfant, en jouant sur les bords du Vaal, sur le terrain de la ferme de *Kalk*, située à quelques lieues au Nord de la ville de Hope-Town, trouva le premier échantillon.

« Il arriva, disent les auteurs que je viens de citer, que deux trafiquants et un chasseur d'autruches de passage ayant obtenu l'hospitalité dans la maisonnette d'un fermier Boer, nommé Jacobs, remarquèrent la pierre brillante que tenait

entre ses mains l'enfant pendant que, le soir arrivé, on faisait, comme c'est la coutume, la lecture d'un chapitre dans la grosse vieille bible de famille qui se trouve sur la table de la chambre à coucher commune pour toute la famille. O' Reilly, l'un deux, se dit que ce pourrait bien être une de ces pierres dont parlent les livres saints et il demanda à l'enfant s'il voulait la lui donner. Celui-ci, sans difficulté, remit à son hôte ce qu'il semblait si vivement désirer.

« O' Reilly montra bientôt après la pierre au docteur Guibon Atherstone, à Grahams-Town, qui la reconnut pour un véritable diamant : elle fut achetée 500 livres sterling par le gouverneur de la colonie du cap, sir Philipp Woodhouse, et figura à l'Exposition universelle de 1867 à Paris : son poids était de 21 carats $^3/_{16}$; O'Reilly retourna encore chez le Boer et y trouva un second diamant, qu'il vendit au même gouverneur pour 200 livres.

« Les fermiers du bord du fleuve se mirent alors naturellement à fouiller le terrain environnant, et plusieurs diamants ayant été découverts, la nouvelle s'en répandit peu à peu et les *diggers* commencèrent à affluer. En 1868, il y en avait déjà un assez grand nombre sur les bords de la rivière, et on y fit des trouvailles importantes, notamment celle de la fameuse Etoile de l'Afrique du Sud (Star of south Africa) du poids de 83,5 carats, acheté 400 livres au nègre qui l'avait trouvée et revendue 11.500 livres à MM. Haut et Cie, les joalliers de Londres. On comprend que le bruit de ces heureuses fortunes ne tarda pas à se propager au loin et à arriver au Cap notablement amplifié par la voix et la crédulité publiques : ce fut alors, à travers le pays désolé qui, de la mer, s'étend sur une longueur de mille à douze cents kilomètres jusque vers le confluent du Vaal et de l'Orange, un exode analogue à celui qui s'était produit au milieu de notre siècle vers les champs aurifères de la Californie. Il serait impossible de compter le nombre des malheureux qui périrent de faim et de soif dans ce vaste désert qu'on mettait plusieurs semaines à traverser ; tout manquait en effet, et sur la route et sur les lieux mêmes, les objets de première nécessité faisaient complètement défaut, mais la soif de l'or et l'espérance de fortunes colossales soutenaient le courage de ces malheureux aventuriers dont un si grand nombre jalonna de ses ossements la route des *Diamond fields* !

« La population augmenta cependant bien vite, et les rives du Vaal furent fouillées avec ardeur : bientôt on poussa les travaux jusque sur les collines avoisinantes, et, en 1869, deux ans après la découverte, près de dix mille blancs étaient occupés à la recherche du diamant dans les environs des villes de Pariel et de Klipdrift, nouvellement fondées.

« En décembre 1870 seulement, et cette fois non plus sur les bords du fleuve, mais à 40 kilomètres environ dans l'intérieur des terres, un mineur du Vaal, de passage à la ferme de Vooruitzicht, vit entre les mains des enfants du fermier un assez grand nombre de petits diamants qu'ils avaient ramassés dans les environs : on fit sur ses conseils quelques recherches, bientôt couronnées de succès, et c'est ainsi que la mine de *Du Toit's Pan* fut découverte. C'était la première de ces mines sèches (*Dry diggnings*), si étonnantes, si extraordinaires, ne présentant aucune analogie avec un seul des gisements diamantifères précédemment connus, et dont l'exploitation n'a été qu'une lutte continuelle contre

une situation exceptionnellement difficile et des obstacles à peine surmontables, tandis que leurs résultats ont bouleversé le commerce des diamants, tout en donnant la vie à un recoin complètement désert de l'Afrique.

« Il ne fut pas possible de garder longtemps le secret : tous les *diggers* plus ou moins malheureux des bords du Vaal accoururent : un an après, en 1871, Du Toit's Pan était une véritable ville de tentes avec ses hôtels, ses églises et ses journaux, et le pauvre fermier hollandais, débordé de tous côtés par une population de plusieurs milliers de personnes qui étaient venues camper chez lui et fouiller son propre terrain sans permission, vendit son droit de propriété à la *London and South Africa Exploration C°* pour le prix de 125.000 francs.

« En même temps les recherches se multipliaient de tous côtés : pendant le mois de mars, on découvrait la mine de *Bultfontein*, et presque en même temps celle d'*Old de Beer's*, puis, en juillet, celle de *Kimberley*, la plus importante et la plus célèbre de toutes, appelée d'abord de Beer's New Rush, puis Colesberg Kopje, et dont les premiers résultats furent tellement extraordinaires, qu'ils firent immédiatement abandonner toutes les autres.

« On ne saurait, dit M. Moulle d'après les témoignages des premiers exploitants, se faire une idée de l'immense quantité de diamants qui fut fournie, dès le commencement, par la seule mine de Kimberley. En quelques semaines, une ville nouvelle fut créée, et 4 à 5.000 mineurs fouillaient. Beaucoup des premiers travailleurs firent fortune en moins d'un mois : l'un d'eux trouva en 15 jours pour plus de 250.000 francs de diamants.

« En 1872, 30.000 personnes, blancs ou gens de couleur, étaient déjà rassemblées sous des tentes autour de la mine ; pendant ce temps, des milliers de gens se répandaient également dans le pays environnant pour chercher de nouveaux gîtes dont la richesse égalât ou surpassât celle de Kimberley, mais leurs efforts furent vains ; là devait s'arrêter, au moins pour longtemps, le succès des prospecteurs ; on découvrit bien d'autres mines, mais à part celles de *Jagersfontein* et *Coffeefontein*, situées dans l'Etat libre d'Orange, et d'ailleurs notablement moins riches que les précédentes, les autres ne fournirent qu'une très petite quantité de diamants et furent bientôt délaissées. »

TAILLE DU DIAMANT.

Les anciens, qui ignoraient l'art de tailler le diamant, ne recherchaient que ceux que l'on trouve, dans la nature, doués d'éclat et de transparence ; on les appelle diamants bruts ingénus. Celles de ces pierres précieuses qui offrent naturellement une figure pyramidale, se nomment *pointes naïves* ; ils les montaient de façon à ce qu'elles présentassent une de ces pointes en avant.

On attribue généralement la découverte de la taille du diamant à Louis de Berquen, qui l'aurait faite à Bruges en 1476 ; mais cette croyance n'est fondée que sur l'affirmation d'un de ses descendants, Robert de Berquen, qui publia à Paris, en 1669, un *Traité des Pierres précieuses*, dans lequel on trouve le passage suivant :

« Louis de Berquen, l'un de nos aïeuls, a désabusé le monde sur cela (les différentes opinions sur la taille du diamant). C'est lui qui, le premier, en mil quatre cent soixante-seize, imagina de les tailler avec la poudre du diamant même, et en voici l'histoire à peu près : Auparavant qu'on eût jamais pensé de pouvoir tailler les diamants, lassé qu'on était d'avoir essayé plusieurs manières pour en venir à bout, on fut contraint de les mettre en œuvre tels qu'on les rencontrait aux Indes ; c'est à savoir des pointes naïves qui se trouvent au fond des torrents, quand les eaux se sont retirées, et dans les pierres à fusil, tout à fait bruts, sans ordre et sans grâce, sinon quelques faces au hasard, irrégulières et mal polies, tels enfin que la nature les produit et qu'ils se voient encore aujourd'hui sur les vieilles châsses et reliquaires de nos églises. Le ciel doua Louis de Berquen, qui était natif de Bruges, comme un autre Bezellé, de cet esprit singulier ou génie pour en trouver de lui-même l'invention et en venir heureusement à bout. »

Nous passons ici toute une page, dans laquelle Robert de Berquen ne cherche qu'à prouver la noble origine de son aïeul.

« Ce Louis de Berquen fit l'épreuve de ce qu'il s'était mis en pensée dans le commencement de ses études ; il mit deux diamants sur le ciment et après avoir égrisés l'un contre l'autre, il vit manifestement que par le moyen de la poudre qui en tombait et à l'aide du moulin, avec certaines roues de fer qu'il avait inventées, il pourrait venir à bout de les polir parfaitement, même de les tailler en telle manière qu'il voudrait. En effet il l'exécuta si heureusement que cette invention, dès sa naissance, eut tout le crédit qu'elle a eu depuis, qui est l'unique que nous ayons aujourd'hui. Au même temps, Charles, dernier duc de Bourgogne, à qui on en avait fait récit, lui mit trois grands diamants entre les mains, pour les tailler avantageusement selon son adresse. Il les tailla dès aussitôt, l'un épais, l'autre faible, et le troisième en triangle, et il y réussit si bien que le duc ravi d'une invention si surprenante, lui donna 3000 ducats de récompense. Puis ce prince, comme il les trouvait tout-à-fait beaux et rares, fit présent de celui qui était faible au pape Sixte quatrième, et de celui en forme de triangle et d'un cœur réduit dans un anneau et tenu de deux mains, pour symbole de foi, au roi Louis XI, duquel il recherchait alors la bonne intelligence, et quant au troisième, qui était la pierre épaisse, il le garda pour soi et le porta toujours au doigt, en sorte qu'il l'y avait encore quand il fut tué devant Nancy, un an après qu'il les eut fait tailler, savoir est en l'année mil quatre cent soixante-dix-sept (Robert de Berquen, marchand orfèvre à Paris. *Les Merveilles de l'Inde. Traité des pierres précieuses*, Paris, in-4°, 1669, page 12). »

Mais, d'après M. de Laborde, il y avait dès le XIVe siècle une corporation de tailleurs de diamants, et, en effet, dans les trésors des églises, bien avant le XVe siècle, il existait des diamants taillés. En outre, l'inventaire de Louis duc d'Anjou, dressé de 1360 à 1368, signale un diamant plat à six côtés, un diamant en forme de losange, etc., enfin un reliquaire, dans lequel est enchassé un diamant taillé en écusson.

Il y a plus encore, dans sa description de Paris, Guillebert de Metz (1407)

parle de plusieurs artificieux ouvriers qui, polissaient *dyamans de diverses formes*, et il cite, avec éloge, l'un d'entre eux qui s'appelait Herman.

Pouget, orfèvre, publia aussi, en 1762, un *Traité des pierres précieuses* : il connaissait évidemment l'ouvrage de Robert de Berquen, cependant il n'est pas du même avis que ce dernier sur la date de l'invention de la taille du diamant; voici, en effet, ce qu'il dit à ce sujet :

« Il y a environ quatre cents ans que l'on taille les diamants en pierre épaisses, c'est-à-dire en table, avec quatre faces autour : ce qu'on appelle encore taille des Indes. Il y a deux cents ans qu'on les taille en rose, et ce n'est que sous le règne de Louis XIV, il y a environ un siècle, qu'on a trouvé la façon de les tailler en brillant, qui est la plus belle et la plus avantageuse de toutes les tailles. C'est le cardinal Mazarin qui fit tailler les premiers : ils sont encore parmi les pierreries de la couronne, et on les appelle les douze Mazarins. »

Il est donc fort probable que Louis de Berquen n'a pas inventé la taille du diamant, mais qu'il contribua seulement aux progrès très sensibles que cet art fit pendant le XVe siècle.

En 1526, un lapidaire florentin, Matheo del Nessaro, construisit sur la Seine, à Paris, le premier moulin à polir les pierres précieuses ; depuis longtemps déjà les villes de Bruges, d'Anvers, d'Amsterdam, avaient le monopole de la taille.

Cependant ce ne fut que sous Mazarin que les ateliers de diamantaires prirent de l'importance à Paris : c'est lui qui fit tailler les plus gros diamants que possédait la couronne de France ; mais malheureusement ils sont dispersés depuis longtemps. La mort de Mazarin fit décliner cette industrie, qui s'éteignit presque complètement en France lors de la révocation de l'édit de Nantes, et qui depuis ne s'est plus relevée complètement.

Aujourd'hui la taille du diamant est surtout concentrée dans les villes d'Anvers et d'Amsterdam ; cependant, depuis quelque temps, elle semble renaître, surtout à Paris, où quelques maisons importantes essaient de l'acclimater à nouveau.

DIAMANTS CÉLÈBRES

Le Régent. — Ce diamant (fig. 43 et 44 (qui appartient à la France, est le plus estimé de tous les diamants célèbres ; il réunit à ses dimensions relativement considérables une taille parfaite. Il est sans tache et sans défaut, mais il a une teinte très légèrement jaunâtre. Il provient des mines de Partoul, à 45 lieues de Golconde ; brut, il pesait 140 carats ; mais, par la taille, qui a demandé deux ans de travail, il a été réduit à 136 carats $^{1}/_{4}$. Pitt l'acheta très probablement à Golconde et le revendit au Régent, en 1702, pour la somme 3.125.000 francs. Il fut placé d'abord au centre du bandeau de la couronne faite par Roudé et que portait Louis XV le jour de son sacre. Il resta pendant tout le XVIIIe siècle dans la collection royale et figura en tête de l'inventaire de 1791, où il fut estimé 12.000.000 francs.

Pendant la Révolution, il fut exposé dans une salle du Garde-Meuble, où on pouvait non seulement le voir, mais encore y toucher; il était maintenu dans une solide griffe d'acier retenue au mur par une chaîne de fer. Le 17 septembre 1792, les serrures du Garde-Meuble furent forcées et les pierreries furent enlevées par des voleurs, qui disparurent sans laisser trace de leur passage. Peu de temps après, la Commune fut avertie, par une lettre anonyme, que les objets volés étaient enfouis dans un fossé de l'allée des Veuves, aux Champs-Elysées ; Sergent se transporta, ainsi que quelques-uns de ses collègues, à l'endroit désigné et y retrouva le Régent, ainsi que quelques autres joyaux. En 1804, on arrêta une bande de faussaires, et pendant le jugement, l'un d'eux connu sous le nom de Barba, pour obtenir sa grâce, déclara qu'après avoir été un des complices du vol commis au Garde-Meuble, il avait ensuite indiqué la cachette où on avait déposé les objets volés. Il fut condamné, mais au lieu d'être conduit au bagne, il fut retenu à Bicêtre, où il mourut.

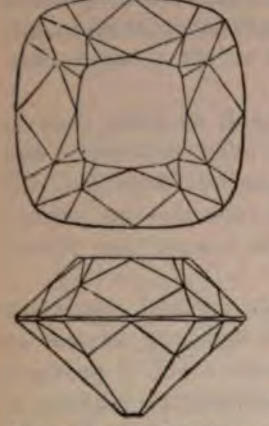


Fig. 43 et 44.—Le Régent.

Le Régent rentra donc dans le Trésor. En 1796, à l'occasion des guerres de la République, il fut donné en garantie pour six millions de fourrages à la banque d'Amsterdam. On raconte que la femme du directeur de cette banque portait constamment le Régent sur elle, cousu dans une ceinture, tandis que le banquier montrait aux curieux une imitation en cristal de roche. Bonaparte chargea Duroc, son aide-de-camp, d'aller reprendre ce diamant en Hollande, après Marengo, et s'en servit soit pour le bouton de son chapeau, soit pour l'agrafe de son manteau de cérémonie, soit enfin pour le pommeau de son épée. C'est de cette dernière façon qu'il le porta le jour de son sacre.

« *Le Koh-i-noor ou montagne de lumière.* — Ce diamant (fig. 45 et 46) appartient à la couronne d'Angleterre ; il provient des mines de Parteal : au dire des Indiens, il fut porté par Karna, roi d'Agra, qui vivait 3000 ans avant notre ère. Au commencement du XVIe siècle, il faisait partie du trésor de Dehli, mais il passa en 1525, par voie de conquête, dans les mains de Buber. En 1850, les troupes anglaises s'en emparèrent lors de l'occupation de Lahore, et l'offrirent à la reine Victoria. Il pesait à ce moment 186 carats $^1/_{16}$, et était estimé 3.500.000 fr. ; mais il avait une mauvaise forme et on fut obligé de le retailler ; il pèse actuellement 103 carats $^3/_4$. Brewter, qui l'examina au microscope, y a vu un grand nombre de cavités, dont il attribue l'origine à la force expansive d'un gaz comprimé ou d'un liquide emprisonné au moment de la cristallisation.

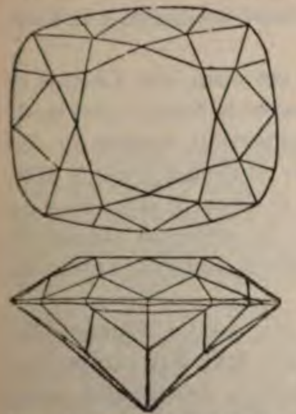


Fig. 45 et 46. — Le Koh-i-noor.

Le Mogol (fig. 47). — Tavernier raconte que Mirgi-Mola vola ce diamant au grand Mogol et en fit présent à Cha-Gean ; il était brut et pesait 787 carats $^1/_2$, mais il avait plusieurs défauts. La taille en fut confiée à un Vénitien, qui le réduisit à 280 carats ; aussi le prince lui fit prendre 10.000 roupies, au lieu de le payer, et lui en aurait pris davantage, s'il en eût possédé d'autres.



Fig. 47. — Le Mogol.

Tavernier vit ce diamant, en 1665, dans le trésor d'Aureng-Zeyb ; il avait la forme d'une moitié d'œuf et était d'une très belle eau. On ignore ce qu'il est devenu : quelques-uns prétendent qu'il pourrait bien se trouver chez Nadir-Schah.

L'Orlow (fig. 48). — Ce diamant appartient à la couronne de Russie ; il pèse 193 carats $^1/_2$; il a 10 lignes de hauteur et 15 lignes de diamètre en dessous ; il a la forme d'une moitié d'œuf. Il provient de l'Inde, où il formait un des yeux d'une idole ; l'autre œil était un diamant à peu près semblable. Un soldat français, sous prétexte de conversion à la religion du pays, se fit confier la garde du temple, où était le dieu aux yeux de diamant, et s'empara de l'Orlow ; mais il ne put emporter l'autre qui résista à toutes ses tentatives. Il s'enfuit à Madras et le vendit 30.000 francs à un capitaine de vaisseau anglais, qui le céda pour 190.000 francs à un marchand juif, lequel, à son tour, le revendit à un Arménien. Le prince Orloff l'acheta pour Catherine II à cet Arménien, moyennant une somme de 2.250.000 francs, une rente annuelle de 100.000 francs, et des lettres de noblesse.

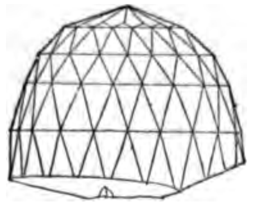


Fig. 48. — L'Orlow.

Le *Schah* est moitié plus petit que l'Orlow ; il appartient également à la Russie. Il pèse 95 carats et est d'une belle eau.

Le Sancy (fig. 49). — On prétend que ce diamant est celui que Charles le Téméraire avait au doigt, lorsqu'il fut tué devant les murs de Nancy : plus tard, il fut rapporté de Constantinople par de Sancy. Il a appartenu ensuite au roi Jacques II qui le céda, lorsqu'il fut obligé de se réfugier en France, à Louis XIV, pour la somme de 625.000 fr. ; il disparut du trésor en 1792 et fut acheté en 1838 par la princesse Demidoff, moyennnant 500.000 roubles ; celle-ci, en 1865, le revendit 500.000 francs.

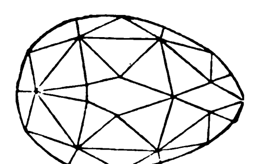
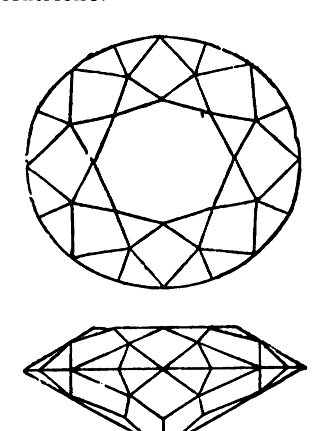


Fig. 49. — Le Sancy.

L'Etoile du Sud (fig. 50 et 51). — Ce diamant fut trouvé au Brésil en 1853, il pesait brut 254 carats $^1/_2$. Acheté par M. Halphen, il fut taillé à Amsterdam, dans l'établissement de M. Coster ; il ne pèse plus que 125 carats $^7/_{16}$. Il a la forme d'un brillant ovale de 35 millimètres de long, 29 millimètres de large et 19 millimètres d'épaisseur ; il présente une teinte légèrement rosée. Dufrénoy, le savant minéralogiste, l'a dessiné, avant la taille, sous ses différentes faces.

Le Florentin (fig. 52 et 53), ou grand duc de Toscane. — Il appartient à la couronne d'Autriche ; il est un peu jaunâtre, son poids est de 139 carats et demi. Il a appartenu à Charles le Téméraire, qui le perdit à la bataille de Granson. Trouvé par un soldat, il fut vendu à Ludovic Sforza, duc de Milan ; il passa ensuite entre les mains du pape Jules II, qui en fit présent à l'empereur d'Autriche.



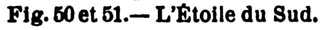


Fig. 50 et 51.— L'Étoile du Sud.

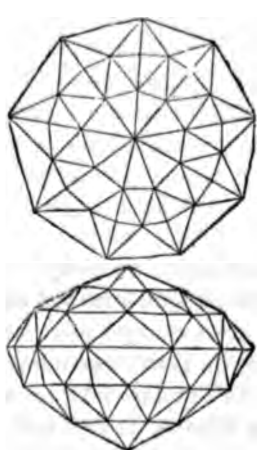


Fig. 52 et 53.—Le Florentin.

Le Portugal, l'Egypte, la Hollande, etc., possèdent aussi des diamants qui sont plus ou moins remarquables.

Nous terminons la liste des diamants célèbres en citant le diamant bleu appartenant à M. Hope ; il a une coloration bleue semblable à celle des saphirs ; son éclat est fort remarquable, il pèse 44 carats 1/3. Il a été payé 450.000 fr. et vaut probablement davantage.

GRAPHITE

Le graphite est connu depuis longtemps ; on s'en servait déjà pour faire des crayons au XVIe siècle. « La pierre molybdoïde, dit Césalpin, est de couleur noire, et de l'aspect du plomb; elle est un peu grasse au toucher et tache les doigts. Les peintres se servent de cette pierre taillée en pointe pour tracer des dessins ; ils l'appellent *pierre de Flandre*, parce qu'on les apporte de la Belgique. On rapporte que cette pierre se trouve aussi en Allemagne. »

Ce fut Schéele qui détermina la nature du graphite, et qui fit voir la différence qui existe entre ce corps et le molybdène natif (sulfure de molybdène). « C'est, dit-il, un charbon minéral. »

HOUILLE

Les Chinois connaissent le charbon de terre depuis un temps immémorial et s'en servent notamment pour cuire la porcelaine. Les Grecs aussi ont connu la houille ; Théophraste en parle dans son *Traité des pierres*; mais ils n'en faisaient pas une grande consommation, à part quelques fondeurs et forgerons qui l'employaient dans leurs travaux. Les ingénieurs romains, dans leurs grands travaux hydrauliques, ont traversé des bassins houilliers en Provence et dans la Loire, sans se préoccuper de ces gisements carbonifères.

Marco-Polo, au XIIIe siècle, constate que les habitants du Cathoy brûlent, en guise de bois, une pierre noire qu'ils appellent *meï*. Le géographe arabe Istakhry, qui vivait au Xe siècle, dit qu'il existe dans le Fergana (Turkestan, Khohand) une montagne formée d'une roche noire qui brûle aussi bien que le charbon. On en a trois charges pour un dirham; les cendres sont employées à blanchir le linge. On peut donc admettre que la houille est employée comme combustible en Chine et dans l'Asie centrale depuis plus de 1000 ans.

En Europe, ce n'est que vers 1049 que, dans les Flandres, un forgeron du village de Plenevaux, fit les premières tentatives connues pour l'extraction de la houille.

On le désigne encore dans cette région houillère sous le nom de *Prud'homme houilleux, du Vieillard charbonnier*. Voici l'origine miraculeuse que les chroniques et les traditions attribuent à cet évènement important :

« Un jour qu'un pauvre maréchal-ferrant, nommé Hullos, était à l'œuvre dans sa forge, passa un vieillard vénérable par sa barbe blanche et par ses cheveux blancs, portant un vêtement blanc. L'étranger, après avoir dit le bonjour au maréchal, lui souhaite beaucoup d'ouvrage et particulièrement un gain considérable. — Oh ! bon vieillard, quel gain voulez-vous que je fasse, puisque mon métier peut à peine me procurer du pain ? Est-ce que la plus grande partie de mon bénéfice n'est pas absorbée par l'achat du charbon, du cockis? — Mon ami, dit l'inconnu, il y a un moyen de rendre votre état plus lucratif. Allez près de la montagne des Moines. Là vous trouverez, à la surface du sol, des veines de terre précieuse très noire. Prenez-en des fragments et employez-les comme du charbon; ils chaufferont parfaitement le fer.

« L'inconnu avait à peine achevé ces mots qu'il avait disparu.

« Le maréchal courut à l'endroit indiqué et en rapporta la dite pierre noire : l'essai qu'il en fit vérifia l'assertion du vieillard en tout point. Aussitôt Hullos, transporté de joie, révéla à ses voisins la précieuse découverte qu'il venait de faire, et le bruit courut que c'était un ange probablement qui lui avait inspiré de brûler cette terre noire... (Henaux, *Recherches historiques sur l'exploitaton de la houille dans le pays de Liège*).

A la fin du XIIe siècle, un certain nombre de mines étaient en pleine exploitation aux environs de Liège, et pendant les XVe et XVIe siècles, les mines de

Mons donnaient déjà lieu à un commerce important. Au XIII_e siècle, la houille était exploitée à St-Etienne, mais elle ne servait qu'aux usages domestiques des habitants.

En Angleterre, ce fut au XIII° siècle qu'on commença à exploiter régulièrement les mines de Newcastle ; des documents certains établissent, en effet, qu'en 1239, le roi Henri III accorda aux habitants de cette ville des lettres patentes leur constituant un privilège d'exploitation. La consommation du charbon de terre fit, à Londres, des progrès si rapides qu'un arrêt d'Edouard IV (1306) fit défense, aux habitants de cette ville, de brûler de la houille, à cause de la fumée qu'elle produisait. Un document établit qu'en 1315, un vaisseau appartenant à un bourgeois de Pontoise, près Paris, apportait à Newcastle du blé et revenait en France avec une cargaison de charbon.

C'était probablement du charbon venu d'Angleterre que les bourgeois de Rouen brûlaient en 1482, sous le règne de Louis XI, lorsque les chanoines de la cathédrale présentèrent une requête au procureur de la ville, « au sujet de certains marchands qui brûlaient du charbon de terre au préjudice de la maison de l'église. »

La Faculté de médecine de Paris, dans sa séance du 15 juillet 1520, délibéra sur les dangers et les inconvénients de l'usage, dans la capitale, du charbon de terre importé d'Angleterre. Sous Henri II, les maréchaux-ferrants qui employaient, à Paris, de la houille, étaient condamnés à l'amende et à la prison. Cependant, au XIII° siècle, le commerce du charbon de terre était assez important sur les ports de Saint-Paul et de l'Ecole, à Paris, pour qu'un édit imposât les houilles indigènes à 6 sols le baril, et les houilles étrangères à 30 sols. Toutefois, ce commerce n'était guère fait qu'au profit des classes pauvres.

Mais, même à la fin du XVIII° siècle, l'usage de ce charbon était encore bien restreint en France :

« Le bois deviendra extrêmement rare en France, écrivait Franklin à Ingenhoutz, si l'usage du charbon de terre ne s'introduit pas dans ce pays, comme il s'est introduit en Angleterre, où il a éprouvé d'abord de l'opposition, car on trouve encore dans les registres du Parlement du temps de la reine Elisabeth, une motion faite par un des membres, portant que plusieurs teinturiers, brasseurs, forgerons et autres artisans de Londres, avaient pris l'usage du charbon de terre pour leurs feux, au lieu de bois, ce qui remplissait l'air de vapeurs nuisibles et de fumée, au grand préjudice de la santé, particulièrement des personnes qui venaient de la campagne ; par conséquent, il proposait qu'on fît une loi pour défendre à ces artisans l'usage d'un pareil combustible, au moins durant la session du Parlement. Il semble par là qu'alors on ne s'en servait point dans les maisons particulières, parce qu'on le regardait comme malsain.

« Heureusement les habitants de Londres n'ont point été arrêtés par cette objection, et maintenant ils croient que le charbon de terre contribue plutôt à rendre l'air salubre ; et vraiment ils n'ont pas éprouvé, depuis que l'usage en est général, les fièvres pestilentielles qui étaient autrefois assez fréquentes. Paris fait des dépenses énormes en consommation de bois, qui vont toujours en augmentant, parce que ses habitants ont encore ce préjugé à vaincre ».

Ce ne fut que lors de l'application de la vapeur comme force motrice que ressortit toute l'importance des combustibles minéraux, et, à partir de ce moment, on se mit à rechercher avec activité les gisements de ces matières précieuses et à les exploiter régulièrement.

D'un autre côté, l'extraction du fer prenant, surtout à partir de 1815, de grandes proportions, il en résulta encore un accroissement dans l'activité des charbonnages; vingt ans après, l'établissement des chemins de fer donna une nouvelle et non moins considérable impulsion à l'industrie des houillères.

CHARBON DE BOIS

La carbonisation en meules est fort ancienne. Théophrate Erésius, qui vivait 300 ans av. Jésus-Christ, en donne une description. Pline dit que, de son temps, pour faire le charbon, on disposait le bois en pyramide, dont on couvrait le sommet avec de l'argile. Les anciens fabriquaient donc le charbon de bois en employant les mêmes procédés que nous.

COKE

« La date de la première application du coke employé comme combustible, dit Percy, ne paraît pas bien établie. Le charbon de bois venant à renchérir, à la suite de sa consommation croissante dans les hauts fourneaux, et la houille devenant d'un emploi général, on dut naturellement essayer d'extraire de celle-ci une substance propre à être substituée avantageusement au charbon de bois. Evidemment, le premier essai dut être de soumettre la houille à un procédé analogue à celui de la carbonisation du bois. Le coke ainsi obtenu ne tarda pas à être reconnu comme un combustible précieux pour divers usages.

« Jusqu'à ces derniers temps, on fabriquait le coke en brûlant la houille en meules ou dans des foyers ouverts ; aujourd'hui encore on fabrique ainsi le coke sur beaucoup de points. En mars 1651, Jérémie Buck obtint, par acte spécial du Parlement, une patente pour fabriquer le fer à l'aide du charbon de terre *non carbonisé;* d'où l'on peut conclure que la carbonisation était déjà connue et appliquée avant cette époque.

« Dans l'*Histoire du Staffordshire*, par Plot, publiée en 1686, on lit que la houille était carbonisée exactement comme le bois, et que la houille ainsi traitée portait le nom de *coak* ; il pouvait produire une chaleur presque aussi intense que le charbon de bois lui-même. On l'employait à sécher le malt et généralement comme un substitut du charbon de bois, sauf « pour *fondre* et *affiner* le fer, ce qu'il ne saurait faire, ajoute Plot, bien que les plus habiles et les plus curieux *artisans* l'aient tenté. »

« Swedenborg, qui écrivait en 1734, nous apprend que, dans certains districts

d'Angleterre, on utilisait le coke pour fondre le fer. Cendres ou coke, ou bien encore « coak » comme on l'écrivait alors, étaient synonymes. Jars a écrit, en 1769, que le coke était fabriqué en Angleterre, non seulement en meules, mais encore en fourneaux fermés ; on pourrait sans doute supposer qu'il s'agit de fours à coke, bien qu'il n'ait donné aucune description de leur mode de construction. Quelque temps après, les maîtres de forges de Liège adoptèrent avec succès ce procédé de carbonisation. Vers la même époque, suivant Horne, on faisait dans des fours aux environs de Londres, du coke que l'on vendait aux brasseries ainsi qu'à d'autres industries. Il donne la description suivante de la méthode : « Ces fours chargés d'une quantité convenable de houille, sont mis à feu ; les cheminées sont placées près de la façade ou de l'ouverture de ces fours ; lorsque la houille est bien allumée, les flammes qui lèchent la partie intérieure du four, s'échappent par ces issues, emportant avec elles une quantité très considérable de soufre cru. Lorsque les ouvriers qui conduisent ces fours croient que la houille est assez brûlée, ils la retirent avec un ringard et la font tomber au-devant du four, sur le sol, où ils essayent de diminuer encore la portion restante du soufre en la noyant dans un déluge d'eau. Ils continuent ainsi à charger, à décharger et à éteindre jusqu'à ce qu'ils aient obtenu la quantité voulue ».

« On construisit dans le Staffordshire, sur le plan proposé par Horne, un four à coke expérimental, qui donna, dit-on, de bons résultats ; les détails du plan n'ont pas été rapportés. Il paraît, toutefois, que le four consistait en une chambre voûtée et fermée, mais qu'en l'essayant on trouva avantageux de ménager quelque issue « au haut de la voûte » pour l'échappement de la vapeur, *afin que le fourneau ou four n'éclatât pas*. En 1781, d'après l'évêque Watson, l'application du coke à la fusion du fer semble avoir été générale en Angleterre ; Watson ajoute que, dès cette époque, les fours à coke étaient en usage à Newcastle-sur-Tyne et à Cambridge. »

OXYDE DE CARBONE.

L'oxyde de carbone a été observé pour la première fois par Lassone, en 1776, dans la réduction de l'oxyde de zinc par le charbon : mais il le confondit avec l'hydrogène et avec les hydrogènes carbonés.

En 1796, Priestley, ayant traité l'oxyde de fer des battitures par du charbon bien calciné, obtint le même gaz, et non l'acide carbonique, comme on pouvait s'y attendre d'après la théorie de Lavoisier. Priestley, partisan du phlogistique, en conclut que les oxydes renfermaient de l'eau, et que celle-ci était du gaz inflammable déphlogistiqué. La même année, Cruikshank reconnut que, par sa combustion, l'oxyde de carbone ne donne pas d'eau, mais seulement de l'acide carbonique ; il en déduisit que c'est un oxyde de carbone. Les chimistes hollandais qui répétèrent ces expériences, le confondirent de nouveau avec les hydrogènes carbonés.

Suivant Cruiskshank, ce gaz était de l'acide carbonique privé en partie de son oxygène ; tandis que Morveau, Clément et Désormes le regardaient comme un acide carbonique surchargé de carbone.

Clément et Désormes montrèrent qu'on obtient de l'oxyde de carbone en faisant passer un courant d'acide carbonique sur du charbon chauffé au rouge; ils établirent, en outre, sa composition en le faisant détoner dans l'eudiomètre avec de l'oxygène.

ACIDE CARBONIQUE.

Ayant déjà donné un historique très complet de l'acide carbonique dans la première partie de ce volume (Voir *Création de la chimie pneumatique*), nous ne croyons pas utile d'y revenir ici.

BISULFURE DE CARBONE.

Le sulfure de carbone a été découvert, en 1796, par Lampadius qui lui donna le nom de soufre liquide.

« Déjà, en 1796, j'avais découvert, dit Lampadius dans un mémoire publié en 1804, un soufre liquide obtenu pendant que je distillais de la pyrite martiale avec du charbon, dans l'intention d'essayer si je ne pouvais pas tirer une plus grande quantité de soufre de ce minerai, qu'on n'obtient ordinairement. J'envoyai alors une petite quantité de ce liquide à feu mon ami Green, et en même temps une courte notice sur quelques-unes de ses propriétés. Les chimistes ont fait peu d'attention à ce sujet depuis lors; et quoique j'aie souvent répété l'expérience, je n'ai jamais pu retrouver la même substance. Je fus obligé de suspendre ces recherches, sans pourtant abandonner entièrement le sujet.

« En faisant dernièrement un travail sur le bois pyritisé, j'ai réussi à trouver différentes manières de préparer cette substance remarquable, et j'ai été à même d'examiner quelques-unes de ses propriétés. Je vais ici rendre compte de mes nouvelles observations, en réservant de plus amples détails pour une autre occasion.

« J'ai obtenu ce liquide, que je nommerai pour le moment alcool de soufre, par la distillation du bois pyritisé seul, ou en distillant de la pyrite martiale. soit avec du bois ordinaire, du bois bitumineux, du bois fossile, du charbon de terre, ou de l'anthracite. La manière de le préparer est ainsi qu'il suit : on charge une cornue de terre avec la quantité convenable, et on adapte une allonge au bec, qui plonge dans un récipient plein d'eau. Un tube communique de ce dernier avec l'appareil pneumato-chimique. Quand tout est bien luté, on allume le feu, qu'on pousse au blanc, et qu'on conduit à peu près comme pour préparer le phosphore. Une grande quantité de gaz hydrogène sulfuré se dégage d'abord (excepté quand on se sert d'anthracite) et un peu d'huile empyreumatique : mais aussitôt que la cornue est bien rouge, l'alcool de soufre passe

en petites gouttes liquides qui tombent au fond de l'eau. Quand on s'est servi d'anthracite, il est blanc et ne contient pas d'huile empyreumatique, dont il est toujours souillé quand on a pris les autres substances. Pour l'en séparer, on le distille de nouveau à la chaleur de la lampe, dans une cornue avec un peu d'eau, et l'on fait plonger le bec de la cornue dans de l'eau distillée. Par ce moyen on l'obtient parfaitement blanc.

« Les proportions des subtances que j'avais mises dans les cornues (et que, sans doute, on pourrait varier) étaient

« 1 livre de bois pyritisé grossièrement pulvérisé (a donné 2 onces d'alcool de soufre).

4 onces de pyrite,		et 1 once de bois bitumineux,
4	—	et 1 once de bois fossile,
4	—	et 1 once de charbon de terre,
4	—	et 1 once de sciure de bois,
4	—	et 1 once d'anthracite.

« Ces substances réduites en poudre et traitées comme ci-dessus donnaient de 7 à 9 gros d'alcool de soufre.

« Puisque l'anthracite ne donne point d'huile empyreumatique, mais seulement du gaz hydrogène carburé (peut-être aussi de l'oxyde gazeux de carbone), il paraît que la présence de l'huile n'est pas nécessaire à la formation de ce produit, et qu'on ne peut le regarder comme un composé d'huile empyreumatique et de soufre.

« Dans toutes ces opérations on obtient moins de soufre qu'en distillant la pyrite martiale seule. Il peut y avoir aussi d'autres moyens de préparer cette substance, mais je n'en ai jamais obtenu quand je me suis servi de charbon de bois avec la pyrite. Il se peut que celui que j'avais pris en 1796 n'était pas complètement carbonisé, comme il arrive quelquefois, ou que quelque circonstance de l'opération avait particulièrement favorisé la combinaison du soufre avec la substance qui la constitue alcool de soufre.

« Parmi les nombreuses propriétés de cette substance, je ne remarquerai que les suivantes.

« 1. Une odeur pénétrante.

« 2. Une volatilité extrême. L'alcool de soufre bout à 32° de Réaumur, le baromètre étant à 26 p. 6 lig. Par l'évaporation, il produit un grand degré de froid ; et, sous ce rapport, il surpasse tous les éthers connus.

« 3. La pesanteur spécifique est 1,300, ce qui est d'autant plus extraordinaire à cause de sa volatilité.

« 4. Il est extrêmement inflammable. La moindre étincelle électrique ou galvanique suffit pour le faire brûler, et il ne laisse pas de résidu par sa combustion. Le produit, au contraire, est de l'acide sulfurique et un peu d'eau. Jusqu'à présent je n'y ai point trouvé de carbone. La flamme est bleue et sans fumée.

« 5. Il est très soluble dans l'esprit de vin.

« 6. Il dissout le phosphore avec une rapidité extrême et sans l'aide de la

chaleur. Si on met un peu de cette solution sur du papier, le papier s'enflamme au bout de 10 à 15 minutes. Versée dans l'eau, cette solution ne brûle pas. A 10° de Réaumur l'alcool de soufre peut dissoudre un poids égal au sien, de phosphore.

« 7. Il a un pouvoir réfringent extraordinaire.

« 8. L'eau n'en dissout qu'une très petite quantité et prend alors toutes les propriétés d'une eau sulfurée.

« Je ne fais mention de ces propriétés qu'en attendant des recherches ultérieures. Elles suffisent, d'ailleurs, pour reconnaître la substance. Les parties constituantes ne peuvent être déterminées avec exactitude qu'en répétant et variant les expériences.

« Du soufre au-delà de la moitié de son poids (comme il paraît d'après les propriétés 4 et 8), et l'hydrogène sont, sans doute, les principaux éléments de l'alcool de soufre. Si je croyais ne devoir chercher encore du carbone dans cette substance, je lui aurais donné le nom de soufre hydrogéné; jusqu'à ce que sa nature soit déterminée plus précisément, celui d'alcool de soufre lui convient à cause de sa volatilité.

« J'espère que, par la suite, cette substance pourra devenir un remède puissant dans les cas où on se sert d'éther.

« Freyberg, 28 janvier 1804.

« P.-S. Si cette substance se trouve être la même que celle des cit. Clément et Désormes, je dois réclamer la priorité de ma découverte qui date de 1796. Du reste, il importe peu, sinon qu'un fait est d'autant plus authentique, quand il est observé par plusieurs personnes, sans qu'ils se soient communiqué leurs observations.

Note

« Depuis que j'ai écrit ce qui précède, j'ai lu les expériences des cit. Clément et Désormes avec beaucoup d'attention, dans les Annales de Gilbert, et j'ai été surpris de la ressemblance qui existe entre les deux produits. Pourtant, j'y trouve les différences suivantes :

« Clément et Désormes. *Soufre carburé.*	*Alcool de soufre.*
a. Brûle et laisse un résidu de carbone.	*a.* Brûle et ne laisse pas de résidu.
b. Dépose du carbone en se combinant avec les huiles grasses.	*b.* Se dissout en entier dans les huiles grasses.
c. Avec l'esprit-de-vin il se convertit en une masse molle, et se dissout en petite portion.	*c.* Se dissout en entier dans l'esprit-de-vin.
d. On ne l'obtient pas du fer sulfuré.	*d.* Voyez les expériences ci-dessus.

« Je m'occupe en ce moment à répondre aux questions suivantes :
« Mon produit est-il du soufre hydrogéné ? ou
« Du carbone sulfuré ? ou
« Du carbone, du soufre et de l'hydrogène ? ou
« Peut-être la base du soufre ?

« Ce 2 février 1804. »

De leur côté, en 1802, Clément et Désormes obtinrent aussi le sulfure de carbone et lui donnèrent le nom de *soufre carburé*.

« Le soufre et le charbon se combinent à une haute température, probablement en différentes proportions, disent ces deux chimistes. Une de ces combinaisons est liquide à la température et à la pression de l'atmosphère.

« C'est celle-là surtout que nous allons examiner.

« Elle est transparente, sans couleur quand elle est pure, mais ordinairement jaune verdâtre, d'une odeur désagréable, un peu piquante, mais non pas fade comme celle de l'hydrogène sulfuré, produisant sur la peau un froid considérable, et s'évaporant aussi vite que l'éther, sans résidu si elle est incolore et en laissant du soufre si elle est jaune. Sa saveur est d'abord fraîche et ensuite très piquante, comme celle de l'éther.

« Elle est plus lourde que l'eau et se tient au fond sans s'y mêler, non plus qu'une huile pesante.

« Cette combinaison étant le résultat de l'union du soufre et du charbon, il semble juste de la nommer soufre carburé.

Préparation du soufre carburé.

« On l'obtient en faisant passer du soufre à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, dans lequel on a mis du charbon en morceaux et en poudre préalablement chauffé. Il faut qu'il soit un peu tassé, afin que le soufre en vapeur soit obligé de bien toucher.

« Pour opérer exactement, nous avons ajusté à une extrémité du tube de porcelaine qui contenait le charbon, un long tube de verre assez gros, renfermant une file de petits cylindres de soufre, qu'on pouvait pousser successivement dans le tube de porcelaine par une broche de fer, traversant à frottement, un bouchon de liège qui fermait le tube. A l'autre extrémité était une allonge de verre terminée par un tube recourbé plongeant dans un flacon d'eau, celui-ci communiquait à la cuve hydro-pneumatique.

« Avec un peu de soin, un appareil ainsi disposé, peut ne perdre aucunement.

« Le charbon doit avoir laissé tout le gaz qu'il peut donner par l'action du feu, avant que d'introduire le soufre ; il faut le faire lentement ; quand il agit sur le charbon on voit se condenser dans l'allonge un liquide jaunâtre, ayant

l'apparence d'une huile. Par la continuation du feu, il s'évapore, et va se condenser dans l'eau du flacon ; il la traverse en globules, qui ne se dissolvent pas visiblement et qui se ressemblent au fond.

« Le succès complet de cette expérience est assez incertain. La manière bizarre dont le soufre se comporte, lorsqu'il est chauffé en vaisseaux clos, est un des principaux obstacles. On sait que si on lui fait éprouver subitement un assez grand feu, au lieu de se volatiliser, il se fixe en quelque sorte et devient pâteux. Il arrive souvent que le soufre, poussé dans le tube de porcelaine très chaud, ne se volatilise pas, il ne se forme pas de soufre carburé ; on introduit de nouveau soufre, qui ramène l'autre à une température assez basse pour que le tout se volatilise, il passe trop rapidement sur le charbon pour s'y unir, et le soufre sublimé, en se condensant dans l'allonge, la fait souvent casser. Il faut beaucoup mieux pousser le soufre très lentement, et surtout incliner le tube du côté de l'allonge, afin de faire couler le soufre sur le charbon.

« Pendant la production du soufre carburé, il ne se dégage aucun gaz. L'air des vaisseaux reçoit seulement une expansion par son mélange avec le soufre carburé, qui est très volatil, et il s'en échappe un peu, qui est devenu inflammable.

« Malgré la difficile réussite de cette expérience, nous en avons cependant fait une, où dix grammes de charbon ont disparu en totalité. Il nous a paru qu'il formait à peu près le tiers de la combinaison. Quand il reste quelques morceaux de charbon, il est visiblement rongé et d'un noir plus mat qu'avant l'action du soufre.

« Quand il passe sur le charbon rouge plus de soufre qu'il n'en faut pour la production du soufre carburé liquide, il en résulte du solide, qui cristallise dans l'allonge même. Ces cristaux paraissent semblables à ceux du soufre: mais ils contiennent du charbon, car ils en laissent très sensiblement par leur combustion à l'air libre. Ce soufre carburé solide, peut en retenir un peu de liquide, et alors il forme une pâte qui perd bientôt à l'air sa consistance et son odeur. »

Lampadius considérait le soufre liquide comme un composé de soufre et d'hydrogène ; Clément et Désormes, comme un composé de soufre et de charbon.

Berthollet fils fit quelques expériences sur ce liquide, et adopta l'opinion de Lampadius. Le sujet fut examiné de nouveau par Clusel, qui publia, en 1812, une suite d'expériences sur le soufre liquide. Berthollet, Thénard et Vauquelin furent nommés par l'Institut pour examiner le mémoire de Clusel ; ils répétèrent quelques-unes de ses expériences, et dans leur rapport ils concluent que le liquide dont il s'agissait était un composé d'environ 0,15 de charbon et de 85 de soufre. Peu de temps après, Berzélius et Darcet confirmèrent les résultats des chimistes français.

Nous croyons intéressant de donner ici le Rapport de Berthollet, Thénard et Vauquelin, qui résume leurs expérieuces et celles de Clusel :

« En 1796, M. Lampadius, soumettant à la distillation des pyrites martiales avec du charbon dans l'espoir d'en retirer une plus grande quantité de soufre,

il obtint un liquide auquel il donna le nom d'alcool de soufre, probablement à cause de sa grande volatilité, et qu'il crut formé de soufre et d'hydrogène.

« MM. Clément et Désormes répétant et variant de différentes manières, quelques années après, les expériences de Lampadius, arrivèrent à cette conclusion; que la liqueur découverte par le chimiste allemand était un composé de soufre et de charbon sans nulle autre chose.

« M. Amédée Berthollet, par une suite d'expériences entreprises pour découvrir la nature de la liqueur en question, et savoir laquelle des deux opinions émises sur sa composition devait être adoptée, fut conduit à penser comme M. Lampadius; c'est-à-dire qu'il la regarda comme composée de soufre et d'hydrogène.

« Les uns et les autres de ces chimistes furent plutôt amenés à cette opinion par la nature des substances qu'ils employèrent, que par l'analyse du produit qu'ils avaient obtenu.

« Lampadius et Berthollet, persuadés que le charbon, malgré une forte calcination, retient toujours une certaine quantité d'hydrogène, et que ce principe s'unit aisément au soufre, tandis que jusque-là, on n'avait pas d'exemple de la combinaison du charbon avec le soufre, devaient naturellement concevoir l'opinion qu'ils ont émise sur la nature de l'alcool de soufre, et la regarder comme plus vraisemblable que toute autre.

« Le gaz hydrogène qui se dégage assez constamment au commencement de l'opération était encore un motif déterminant en faveur de leur manière de voir sur la composition de cette liqueur; mais aucun chimiste n'en avait isolé les principes par l'analyse; le charbon que les uns y admettaient, ni l'hydrogène que les autres y annonçaient n'y avaient été démontrés d'une manière positive.

« Cependant, depuis cette époque, M. Clément avait assuré à l'un de nous qu'il avait séparé le charbon de cette liqueur en la faisant passer à travers des copeaux de fer chauffés dans un tuyau de porcelaine : il l'invita même à répéter cette expérience intéressante, mais le temps ne le lui permit pas.

« Cette expérience, quoiqu'antérieure à celle de Cluzel, n'ayant point été publiée, ce chimiste ne devait pas en avoir connaissance, et par conséquent elle ne peut diminuer le mérite qu'il a d'être arrivé à peu près au même résultat.

« Mais M. Cluzel ne s'est pas contenté de démontrer la présence du soufre et du charbon dans la liqueur de Lampadius; il a aussi trouvé par une savante analyse qu'elle contenait de l'hydrogène, et a enfin déterminé par une conséquence de cette analyse, la proportion de ses éléments.

« Les procédés mis en pratique par M. Cluzel pour obtenir la liqueur, ne différant pas sensiblement de ceux indiqués par MM. Lampadius, Clément et Désormes, nous nous dispenserons d'en parler ici : nous dirons seulement que les liqueurs produites par les divers procédés, lui ont présenté absolument les mêmes propriétés. M. Cluzel a décrit avec beaucoup de détails tous les phénomènes qui se sont présentés pendant ces opérations.

« Il a fait ici une observation intéressante : c'est que lorsque les gaz hydrogène sulfuré et acide sulfureux qui se dégagent simultanément dans cette opération sont parfaitement secs, ils ne se décomposent pas mutuellement.

« Après avoir préparé une suffisante quantité de liqueur de soufre, M. Cluzel décrit quelques-unes de ses propriétés physiques et chimiques : on savait déjà que quoique plus pesante. elle était plus volatile et plus expansible qu'elle mais personne n'avait encore déterminé exactement la mesure de ses propriétés.

« Sa pesanteur spécifique est, suivant lui, de 1,263, et sa tension de 0,3184 mètre à la pression de 0,7527 mètre et à la température de 22,5 centigrades.

« Il a, de plus, décrit son odeur, la manière dont elle brûle, quand on y a mis le feu ; enfin, son action sur différents corps.

« La première expérience à laquelle M. Cluzel a soumis l'alcool de soufre à l'effet d'en isoler les composants, est entièrement semblable à celle de M. Clément ; seulement, au lieu d'employer du fer qui contient toujours un peu de charbon, il a fait usage du cuivre.

« Il observe qu'une portion seulement de la liqueur qu'il a fait ainsi passer sur le cuivre chauffé au rouge, a été décomposée, qu'une autre partie a échappé à la décomposition et a été recueillie dans un vase refroidi avec de la glace.

« Cette portion avait une couleur rosacée, une saveur très âcre et une grande volatilité.

« Le cuivre qui avait servi à cette opération était cassant et présentait à sa surface une matière noire ayant l'apparence du charbon ; en faisant détonner une portion de ce cuivre avec du nitrate de potasse dans un creuset, il a trouvé de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique dans le résultat de cette opération ; de là il a conclu que le charbon est un des éléments de la liqueur éthérée.

« Cette expérience a été recommencée plusieurs fois, en remplaçant l'air de l'appareil par du gaz azote, afin que ni le cuivre ni la liqueur ne pussent être affectés par la présence de l'oxygène.

« Dans une opération, l'auteur a employé 28,577 grammes de cuivre, et 10,76 grammes de liqueur éthérée ; il a trouvé pour produit : 1° dans le gaz azote dilaté par la chaleur quelques traces d'acide carbonique et d'acide sulfureux : 2° dans le cuivre devenu cassant et recouvert d'une poudre noire, 3,703 grammes d'augmentation ; 3° et dans le récipient refroidi à la glace, 6,387 grammes de liqueur rosacée ; il n'a eu, comme on voit, que 67 centièmes de grammes de perte.

« Dans une autre expérience où il a employé 36,118 grammes de fil de cuivre, et 17,731 grammes de liqueur éthérée, il a obtenu un peu de gaz azote, contenant des atomes d'acide carbonique et d'acide sulfureux, une liqueur rosacée pesant 11,7639 grammes, 5,67 grammes d'augmentation dans le cuivre devenu noir et cassant ; ces quantités de produits réunis lui ont donné 0,901 gramme de perte.

« On voit par le résultat de ces expériences qu'il y a toujours une quantité assez considérable de liqueur qui ne se décompose pas, mais M. Cluzel pense qu'elle a éprouvé un changement dans le rapport de ses principes, qui consiste dans l'augmentation de l'hydrogène ; il fonde son opinion à cet égard sur quelques propriétés nouvelles qu'il dit avoir aperçues dans cette liqueur : telle qu'une couleur rosée, une saveur plus forte, une légèreté et une volatilité plus grandes que celle de la liqueur de soufre dans son état naturel.

« Plusieurs des différences annoncées entre les deux liqueurs ne sont appuyées que sur des apparences extérieures et ne résultent point d'expériences directes; car, ce qui est relatif à la pesanteur de la liqueur rosée, par exemple, n'est pas exact : nous nous sommes assurés qu'elle est plus grande que celle de l'eau et qu'elle ne diffère que d'une très petite quantité de celle de la liqueur ordinaire.

« N'ayant pu décomposer entièrement la liqueur éthérée, en la faisant passer sur une grande quantité de cuivre chauffé au rouge, M. Cluzel a répété cette expérience avec du fer, espérant que ce métal, par son affinité plus grande pour le soufre, achèverait la décomposition, et que l'hydrogène qu'il y soupçonnait serait isolé, mais il n'a pas été plus heureux ; car sur 11 grammes de liqueur rosacée, 3 grammes seulement ont été décomposés et il ne s'est point développé de gaz hydrogène ; cette liqueur avait conservé sa couleur rose et la plupart de ses autres propriétés ; son odeur était un peu changée.

« L'auteur n'ayant donc pu parvenir à décomposer entièrement une quantité donnée de liqueur éthérée en employant successivement le cuivre et le fer, il a pris le parti de la faire brûler au moyen du gaz oxygène dans l'eudiomètre de Volta ; mais la combustion de cette substance devant fournir de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et de l'eau, si, comme il le soupçonnait, cette liqueur contenait de l'hydrogène, il fallait chercher d'abord un agent qui pût opérer la séparation de ces produits pour en estimer les quantités respectives.

« Parmi les corps qu'il a essayés pour arriver à ce but, il donne la préférence au borax, comme ayant la propriété d'absorber l'acide sulfureux exclusivement; l'oxyde noir de manganèse le condense aussi très promptement, mais il a l'inconvénient d'absorber en même temps un peu d'acide carbonique. Un grand nombre d'essais à ce sujet ne laissant à M. Cluzel aucun doute sur l'exactitude de son moyen, il procéda à la combustion de la liqueur éthérée en vaisseaux clos. Il a d'abord fait quelques essais préliminaires pour connaître à peu près la quantité de gaz oxygène nécessaire pour brûler entièrement cette liqueur.

« Le résidu de ces combustions lui a constamment offert un mélange de gaz acide carbonique et sulfureux, qu'il a reconnu par le précipité en partie floconneux et en partie grenu que l'eau de chaux y a formé.

« La liqueur sur laquelle M. Amédée Berthollet a fait les expériences, d'après lesquelles il la croyait composée de soufre et d'hydrogène, ayant été faite directement avec du charbon et du soufre, et M. Cluzel craignant que cette liqueur différât de la sienne, il en a préparé une certaine quantité par le même procédé. Cette liqueur, soumise aux mêmes épreuves, a donné les mêmes résultats.

« Pour arriver à une analyse exacte de la liqueur éthérée par la combustion dans l'appareil de Volta, il fallait connaître le poids de cette liqueur susceptible de se réduire en vapeurs dans un volume donné de gaz oxygène, à une température et à une pression également connues.

« Mais, M. Cluzel n'ayant pu se procurer de cuve à mercure assez grande pour faire l'opération avec le gaz oxygène, il a eu recours au procédé employé par M. de Saussure dans son analyse de l'alcool, lequel est fondé sur la propriété qu'ont les vapeurs de se répandre en même quantité dans tous les gaz qui n'ont point d'action sur elles, ainsi que Dalton l'a fait connaître.

« Dans une vessie bien nettoyée, de la capacité de 9 à 10 litres, portant un gros robinet en cuivre, il a introduit de l'air atmosphérique desséché par le muriate de chaux, en quantité suffisante pour en remplir environ les deux cinquièmes, il a ensuite introduit par le robinet, dans la vessie, une cloche contenant de la liqueur éthérée qu'il a suspendue à l'aide d'un fil près du fond de la vessie, et le robinet a été fermé. Au bout de dix-huit heures, le volume de l'air atmosphérique était plus que doublé par l'expansion de la liqueur dont il restait encore une partie. La pesanteur spécifique de ce mélange, prise au moyen d'un ballon vide d'air, à température et à pression observées, M. Cluzel est parvenu à connaître, au moyen de la formule de Dalton, la dilatation que cette liqueur avait fait éprouver à l'air atmosphérique, et, par conséquent, la quantité que ce dernier en contenait sous un volume déterminé.

« Ces données une fois acquises, M. Cluzel a cru pouvoir procéder avec sûreté à la combustion de la liqueur éthérée dans le gaz oxygène desséché, puisque la tension de la liqueur, la pesanteur spécifique du gaz oxygène lui étant connues, il savait quelle quantité de liqueur éthérée était contenue dans le volume de gaz oxygène qu'il employait.

« Nous ne suivrons pas l'auteur dans tous les détails de cette opération : il nous suffira de dire que le mélange de vapeur éthérée et de gaz oxygène ne contenant point assez de ce dernier pour opérer complètement la combustion, il en a ajouté une nouvelle quantité.

« Après la détonation qui a lieu avec beaucoup de violence, M. Cluzel a observé une vapeur blanche et un peu de liquide sur les parois de l'eudiomètre. Il a d'abord absorbé le gaz acide sulfureux par des fragments de borax, et a noté la diminution du volume du gaz ; ensuite, il a fixé l'acide carbonique par la potasse caustique, en notant toujours la diminution de volume ; l'excès de gaz oxygène qui avait été ajouté a été détruit par sa détonation avec du gaz hydrogène ajouté ; enfin, l'excès de ce dernier a été à son tour brûlé par l'addition de gaz oxygène ; alors, il n'est plus resté qu'un peu de gaz azote.

« Calculant alors le poids des acides sulfureux et carbonique, d'après les volumes trouvés, et estimant les quantités de radicaux contenus dans ces acides, d'après les analyses qui en ont été précédemment faites, M. Clusel arrive à ce singulier résultat, que la quantité de carbone et de soufre surpasse celle de la liqueur employée, et cependant ce résultat s'est constamment représenté dans quatre opérations successives, faites avec tous les soins possibles ; cherchant la cause de ce résultat inattendu, il croit la trouver en supposant que le soufre ou le charbon, et peut-être tous deux, sont dans un état de simplicité plus grand que dans celui où nous les connaissons ; et qu'il serait possible, par exemple, que ces deux corps, dans leur état ordinaire, continssent de l'oxygène. Il essaie de justifier cette supposition par quelques propriétés du soufre qui semblent l'indiquer.

« Quoique les quantités de soufre et de carbone calculées sur le volume des acides sulfureux et carbonique, produits par ces expériences, surpassent le poids de la liqueur brûlée, M. Cluzel admet cependant encore la présence de l'hydrogène dans cette substance.

« Il fonde cette opinion sur ce que la somme des acides carbonique et sulfureux formés est plus petite que celle de la liqueur et de l'oxygène employés; ainsi, d'une part, si l'on admet les résultats de M. Cluzel, on sera obligé de considérer le carbone et le soufre dans la liqueur éthérée, comme étant dans un état plus simple que dans celui où nous les connaissons; car ces deux substances supposées à leur état ordinaire formeraient un poids plus considérable que celui de la liqueur employée, ce qui serait impossible; et d'un autre côté, on sera forcé d'admettre un troisième principe combustible dans cette liqueur, les quantités d'acide sulfureux et d'acide carbonique étant inférieures à celle de l'oxygène et de la matière employés.

« Le surplus de la somme des poids du soufre et du carbone, en l'état où ils ont été estimés dans les acides sulfureux et carbonique sur celui de la liqueur, ne peut être attribué qu'à l'oxygène; mais ce surcroît de poids ne correspondant pas à celui de l'oxygène employé, M. Cluzel pense que le déficit de ce dernier a servi à brûler l'hydrogène.

« Après avoir répété plusieurs fois, par les moyens indiqués plus haut et en prenant toutes les précautions possibles, l'analyse de la liqueur éthérée, l'auteur ayant toujours obtenu les mêmes résultats, a cru être fondé à établir l'espèce et la proportion des principes de cette liqueur, ainsi qu'il suit, sur 100 parties, savoir :

« 1° Carbone.	28,49
« 2° Radical du soufre.	58,67
« 3° Hydrogène.	5,86
« 4° Azote.	6,98

« On se rappelle qu'en essayant de décomposer la liqueur rosacée, M. Cluzel a observé qu'une portion s'est constamment soustraite à la décomposition en la faisant passer de nouveau sur du cuivre : soupçonnant que cette liqueur était d'une composition différente de celle qui l'avait fournie, il l'a soumise à l'analyse par les mêmes procédés que pour la liqueur ordinaire : voici les résultats qu'il a obtenus sur 100 parties, savoir :

« 1° Carbone.	33,33
« 2° Hydrogène.	3,80
« 3° Azote.	9,14
« 4° Radical du soufre.	56,75

« Cette liqueur diffère de la première par plus de carbone et moins d'hydrogène; l'auteur explique ces différences, en disant : 1° que le carbone ne pouvant, comme le soufre, s'unir au cuivre, il a pu en rester une plus grande proportion en combinaison ; 2° qu'une partie de l'hydrogène s'est combinée au cuivre en même temps que le soufre, ce qui s'accorde, dit-il, avec les expériences de M. Amédée Berthollet qui a obtenu des proportions différentes d'hydrogène sulfuré en unissant le soufre avec divers métaux.

« Les opérations qu'on est obligé de faire pour connaître la quantité de liqueur qu'on emploie pour en opérer l'analyse, sont comme on voit très nombreuses et très délicates.

« Il faut, en effet, apprécier exactement l'influence du changement de pression de l'air et du mercure, ainsi que de la température du lieu où l'on opère ;

« Déterminer rigoureusement la tension de la liqueur, la pesanteur spécifique du mélange de la vapeur avec l'air atmosphérique qui sert de comparaison, le degré de pureté des gaz hydrogène et oxygène qu'on emploie pour l'analyse ;

« Supposer que la vapeur s'est dissoute en même proportion dans le gaz oxygène que dans l'air ordinaire, ce qui exige que les temps, les pressions et les températures soient les mêmes ;

« Estimer aussi avec beaucoup de rigueur le volume du mélange mis en expérience ; enfin supposer que les pesanteurs des gaz acides sulfureux et carbonique, et la proportion de leurs principes sont très exactes.

« Telles sont les principales bases sur lesquelles repose l'exactitude de ce genre d'analyse ; il suffirait qu'une seule fût fausse pour que l'évaluation des principes du corps analysé le fût aussi.

« M. Cluzel n'a, à la vérité, négligé l'appréciation d'aucune de ces circonstances : il expose avec beaucoup de détails tous les soins qu'il a pris pour éviter l'erreur ; et nous sommes persuadés que s'il y avait quelques défauts dans ses résultats, il faudrait plutôt les imputer à la nature du sujet et aux principes dont il est parti, qu'au *manque* de précautions de sa part.

« Cependant nous nous permettrons de faire quelques observations, d'après l'expérience qui nous est propre, sur la nature et sur les proportions de la liqueur éthérée, établies par M. Cluzel.

Première expérience. — « Les expériences suivantes ont été faites par M. Vauquelin, l'un des commissaires.

« Nous avons fait passer 23,135 grammes de liqueur éthérée sur 55 grammes de cuivre porté au rouge dans un tube de porcelaine : 4 grammes et demi de liqueur de couleur jaunâtre, échappée à la décomposition, ont été recueillis dans un petit vase refroidi par un mélange de glace et de sel ; environ un demi-litre de gaz s'est dégagé, lequel n'était que de l'air des vaisseaux saturés de liqueur éthérée, dont il avait l'odeur, et contenant un atôme d'acide carbonique. Ce gaz brûlait en bleu comme une simple dissolution de vapeur éthérée dans l'air atmosphérique, et le résultat de sa combustion précipitait l'eau de chaux en flocons et sentait l'acide sulfureux; ce gaz ne contenait point d'hydrogène sulfuré, car il ne noircissait point la solution d'acétate de plomb.

« L'appareil étant démonté, nous avons trouvé le cuivre entièrement sulfuré, d'un noir brillant et comme cristallisé; mais nous n'avons point observé, comme M. Cluzel, que le charbon fût isolé à la surface du cuivre : ce dernier paraissait homogène dans toutes ses parties.

« Le poids du cuivre était alors de 72 grammes, il avait donc augmenté de 17 grammes ; cette augmentation jointe aux 4 grammes $^1/_2$ de liqueur non décomposée, fait 21 grammes $^1/_2$, ce qui donne une perte de 1 gramme $^1/_2$, qu'on doit attribuer à la vapeur qui a passé avec une partie de l'air des vais-

seaux, et à celle qui reste, malgré qu'on en ait, dans la capacité de l'appareil avec une autre portion de l'air.

« Voulant savoir si en faisant passer sur du cuivre la portion de liqueur échappée à la décomposition dans la première opération, elle résisterait encore à l'action de ce métal, nous avons employé 20 grammes de cuivre chauffé assez fortement dans un tube de verre luté, et nous y avons fait arriver avec beaucoup de lenteur, les 4 grammes $^1/_2$ de liqueur ; cette fois il ne s'est pas dégagé un atôme de gaz; le vase qu'on avait préparé pour la recevoir était resté parfaitement sec.

« D'après cela, il est certain que si dans la première opération, nous avions employé une suffisante quantité de cuivre, et que nous y eussions fait passer assez lentement les vapeurs de la liqueur éthérée, nous l'aurions décomposée en totalité ; c'est ce que nous avons constaté par des expériences recommencées avec plus de précautions. Ces expériences prouvent que s'il y a de l'hydrogène dans la liqueur éthérée, il faut qu'il se soit combiné au cuivre en même temps que le soufre, puisqu'il ne s'en est pas séparé un atôme ; nous allons voir ce qu'on en pourra penser après l'analyse du sulfure de cuivre.

« Sur les 72 grammes de sulfure de cuivre obtenu par l'expérience citée plus haut, nous en avons pris 10 grammes qui ont été chauffés légèrement avec 7 à 8 parties d'acide nitrique et autant d'eau ; lorsqu'il ne s'est plus dégagé de gaz nitreux, on a laissé décomposer la matière non dissoute, on a décanté la liqueur avec précaution et lavé le résidu avec de l'eau qui a été décantée à son tour. Pour s'assurer s'il n'y avait plus de cuivre, on a fait chauffer le résidu avec une nouvelle quantité d'acide ; mais celui-ci n'ayant pas présenté une quantité sensible de ce métal, on a terminé là cette opération.

« Après avoir bien lavé et séché le résidu, il pesait 1 gramme $^{11}/_{100}$; il était léger et avait une couleur noire brillante.

« Comme il était probable qu'il contenait du soufre, on l'a chauffé dans une très petite cornue qu'on avait eu soin de remplir d'acide carbonique pour empêcher la combustion, et qui était terminée par un tube très étroit, dont la pointe était relevée.

« Le soufre a été bientôt sublimé : ce qui était resté dans le fond de la cornue ne pesait plus que 54 centigr. Cette matière très légère et d'un très beau noir, brûlait à la manière du charbon sans répandre la moindre odeur d'acide sulfureux, et ne laissant qu'un résidu à peine sensible, qu'on a cependant reconnu pour du cuivre.

« Cette opération répétée trois fois sur de nouvelles quantités de sulfure de cuivre, nous a toujours donné le même résultat, malgré que nous n'eussions pas pesé exactement les quantités d'acide et d'eau employés, et que nous eussions fait brûler le soufre à une chaleur douce, dans un creuset de platine auquel nous n'avions laissé qu'une légère ouverture. Quoiqu'en employant diverses proportions de sulfure, d'acide et d'eau dans nos opérations, nous eussions toujours à très peu près obtenu les mêmes quantités de charbon, nous pouvions craindre que quelques parties de ce corps ne fussent brûlées par l'acide nitrique : pour nous en assurer, nous avons fait passer le gaz nitreux provenant de la dissolu-

tion de 5 grammes de sulfure de cuivre à travers deux flacons remplis d'eau de baryte : celle du premier flacon s'est légèrement troublée et a déposé quelques flocons qui, recueillis et séchés, pesaient à peine un décigramme : cette quantité de carbonate de baryte, lors même qu'elle proviendrait de notre matière, n'en changerait pas beaucoup la proportion du charbon ; mais nous nous sommes aperçus que cet acide carbonique avait été produit par l'action de l'acide nitrique sur le liège fermant la fiole, car il était profondément attaqué ; et en répétant l'opération dans un matras à long col, l'eau de baryte n'a pas été troublée.

« En supposant qu'il n'y ait pas eu de charbon de perdu dans notre opération, voyons dans quel rapport cette matière se trouve dans la liqueur éthérée : les 10 grammes du sulfure de cuivre ayant donné 34 centigr. de charbon, les 72 en auraient fourni 2 gr. $^{41}/_{100}$. Cette quantité provenant de 17 grammes de liqueur éthérée, indique que 100 en contiennent 14,4.

« Supposant maintenant que tout le carbone ait été séparé des 72 grammes de cuivre sulfuré, il en resterait 69,55 grammes ; voyons si les 14,55 grammes de matière qui reste encore dans le cuivre sont en rapport avec la quantité de soufre nécessaire à saturer ce métal : on sait que 100 parties de sulfure de cuivre contiennent environ 21,21 de soufre ; or, faisant le calcul d'après cette proportion, on trouve 14, qui, comme on voit, ne s'éloigne guère de 14,55 ; donc, s'il y a de l'hydrogène dans le sulfure de cuivre, c'est en très petite quantité.

« Mais cette quantité de soufre ayant été trouvée par le calcul, et craignant que quelqu'autre substance n'eut contribué à l'augmentation du cuivre, nous avons rassemblé par l'expérience la portion de soufre qui reste mêlée au charbon et celle qui est convertie en acide sulfurique par l'action de l'acide nitrique pendant la dissolution du cuivre, et en admettant, d'après Berzélius, 41 de soufre dans l'acide sulfurique, et 34 de ce dernier dans le sulfate de baryte, nous avons trouvé sur 5 grammes de sulfure de cuivre 1 gramme $^{2}/_{100}$ de soufre, et 17 centigrammes de charbon, ce qui nous donne, à une petite fraction près, le poids dont le cuivre a été augmenté.

« Nous avons aussi fait l'analyse par le même moyen du sulfure de cuivre produit par la décomposition de la liqueur rosacée qui a, comme on se le rappelle, entièrement disparu dans cette opération, et nous avons trouvé dans le soufre et le charbon le poids dont le cuivre avait augmenté.

« Ces expériences nous conduisent à penser que la liqueur éthérée de M. Lampadius n'est composée, ainsi que l'avaient annoncé MM. Clément et Désormes, que de soufre et de charbon ; que le charbon n'en forme que les 14 à 15 centièmes, et le soufre 85 à 86 ; que la liqueur rosacée de M. Cluzel est de la même nature et ne diffère pas sensiblement par le rapport de ces éléments de la première liqueur : que l'opinion de M. Cluzel sur la combinaison de l'hydrogène dans le cuivre avec le soufre ne semble pas fondée ; que l'azote qu'il a trouvé dans le résidu de ses combustions paraît plutôt avoir été fourni par les matières qu'il emploie que par la liqueur elle-même ; enfin, qu'il n'est pas probable que le soufre et le charbon soient dans la liqueur éthérée dans un autre état que celui où nous le connaissons.

« Quoique nous différions d'opinion avec M. Cluzel sur la nature de la liqueur

éthérée, cela ne nous empêche pas de voir dans son travail la preuve de beaucoup d'habileté et d'un excellent raisonnement ; et si ses résultats renferment quelques erreurs, elles doivent être attribuées plutôt aux bases qu'il a empruntées qu'aux opérations qui lui sont propres.

« Nous pensons donc que la classe doit l'inviter à reprendre son travail, et à vérifier ses résultats par quelqu'autre moyen qui n'exige pas un si grand nombre d'éléments, peut-être encore inexacts. »

BORE.

L'acide borique était déjà connu depuis longtemps (Voir *Borax*, tome II, 1[re] partie), mais on en ignorait encore la nature. Cependant Lavoisier avait annoncé qu'il devait être formé par la combinaison d'un élément particulier avec l'oxygène; cette prévision fut vérifiée par Gay-Lussac et Thénard, qui, en 1808, parvinrent, les premiers, à le décomposer, puis, peu de temps après, par Davy.

« Plusieurs chimistes, et particulièrement MM. Fabroni, Crell et Davy, disent Gay-Lussac et Thénard, ont essayé avant nous de décomposer l'acide boracique; M. Fabroni a prétendu d'après quelques recherches qui lui sont propres, que cet acide n'était autre chose qu'une modification de l'acide muriatique. (Voyez le *Système de Chimie* de Fourcroy, article *Acide boracique).*

« M. Crell, après avoir longuement étudié son action sur l'acide muriatique oxygéné, en a conclu que le charbon est un de ses éléments. (35e volume des *Annales de Chimie*, page 202).

« M. Davy, en le soumettant en 1807 à l'action de la pile voltaïque, dit en avoir obtenu des traces noires combustibles au pôle négatif : « J'ai remarqué, dit-il, que dans l'électrisation de l'acide boracique humecté, on voit paraître à la surface négative une matière combustible de couleur foncée; mais les recherches sur les alcalis m'ont empêché de suivre ce fait, qui me semble cependant indiquer une décomposition. » (*Inst. royal 1808*; *Bibl. Britanniq.*, tom. 39, sciences et arts, page 67).

« On n'avait encore fait que ces divers essais pour découvrir la nature de l'acide boracique, lorsque nous avons fait connaître à l'Institut, le vingt-un juin mil huit cent huit, l'action qu'il exerce sur le *potassium* à une température un peu élevée, et dans des vases fermés ; action dont nous avons rendu compte dans les termes suivants : (Voyez le nº 10 du *Nouveau Bulletin* de la *Société Philomatique*, mois de juillet 1808).

« Nous avons aussi examiné l'action du métal de la potasse sur l'a-
« cide boracique ; pour cela, nous avons mis quatre parties de métal, et
« cinq parties d'acide boracique bien pur et bien vitrifié, dans un petit tube
« de cuivre, auquel nous en avons adapté un de verre que nous avons engagé
« dans des flacons pleins de mercure. Nous avons porté le tube au rouge obscur, et
« il ne s'en est dégagé que de l'air atmosphérique. Au bout d'un quart d'heure,

« nous l'avons retiré du feu,et nous l'avons ouvert. Tout le métal avait complè-
« tement disparu, et s'était converti, par sa réaction sur l'acide boracique, en une
« matière grise-olivâtre. Cette matière ne faisait aucune effervescence, ni avec
« l'eau, ni avec les acides ; elle contenait un grand excès d'alcali, du borate de
« potasse, et une certaine quantité d'un corps olivâtre insoluble dans l'eau, que
« nous n'avons point encore assez examiné pour en dire la nature. Quoi qu'il en
« soit, il est probable que dans cette opération, l'acide boracique a été décom-
« posé, puisque tout le métal a disparu et a été transformé en potasse, sans qu'il
« se soit dégagé de gaz ; que cet acide contient de l'oxygène, et que c'est l'oxy-
« gène de cet acide qui en se portant sur le métal, l'a changé en potasse. »

« Ainsi nous avions réellement décomposé dès le 21 juin l'acide boracique : et cependant nous n'en étions point entièrement convaincus, parce que nous ne l'avions pas recomposé.

« Après le 21 juin, M. Davy traita aussi, comme nous l'avions fait, et comme nous venons de le dire, l'acide boracique par le *potassium*.

« Les observations à cet égard ont été communiquées le 30 juin 1808 à la Société royale ; voici comme il s'exprime en les rapportant. (Voyez *Recherches électro-chimiques sur la décomposition des terres*, etc. *Trans. philos.* pour 1808, page 343).

« Lorsqu'on chauffe du *potassium* dans un tube d'or avec de l'acide boracique
« préparé à la manière ordinaire et qui a été rougi, il ne se dégage qu'une très
« petite quantité de gaz, qui est un mélange d'hydrogène et d'azote, (ce dernier
« gaz provient vraisemblablement de l'air commun du tube); il se forme du bo-
« rate de potasse et une substance noire qui devient blanche par son exposition
« à l'air...

« .... Dans le cas où j'ai traité les acides fluorique et boracique par le *potas-*
« *sium*, il y a eu probablement décomposition de ces corps ; la substance noire
« provenant de l'acide boracique était semblable à celle que j'en avais obtenue
« par l'électricité. Les quantité sur lesquelles j'ai opéré ont été encore trop pe-
« tites pour me mettre en état de séparer et d'examiner les produits ; et jusqu'à
« ce que cela soit fait, on ne peut tirer aucune conclusion ultérieure. »

« Ensuite, page 349 du même Mémoire, ligne 7 de la note, M. Davy ajoute :

« L'acide boracique le plus pur que l'on puisse obtenir en décomposant le
« borax chimiquement contient, d'après l'analyse électrique, de la soude et une
« certaine quantité de l'acide employé pour le séparer de cet alcali. D'après cela,
« l'expérience sur l'action de l'acide boracique et du *potassium*, page 343, pour-
« rait peut-être s'expliquer sans avoir recours à la décomposition de cet acide. »

« Pendant plusieurs mois il ne parut rien de nouveau sur la décomposition de l'acide boracique. Enfin, le 14 du mois de novembre 1808, nous lûmes à l'Institut une série d'observations, d'où il résulte évidemment que l'acide boracique est formé d'oxygène et d'un radical particulier, puisque nous y prouvons qu'on peut le décomposer et le recomposer à volonté, en isoler le radical et étudier toutes les propriétés de ce radical (Voyez le *Moniteur* pour le 15 et le 16 novembre 1808).

« Depuis cette époque, nous avons eu plusieurs fois occasion de répéter nos

expériences à ce sujet, et nous avons vu avec un grand plaisir que c'était aussi ce qu'avaient fait plusieurs chimistes et particulièrement M. Davy (Le Mémoire de M. Davy, relatif à ces expériences, n'a été lu que le 23 décembre 1808 à la Société royale, ainsi qu'on le voit par l'extrait que nous donnons des séances de cette société. Nous citerons encore ses propres expressions, *Trans. phil.*, 1809, p. 37 de son Mémoire.

« Dans une des précédentes lectures bahériennes, j'ai rapporté une expérience « dans laquelle l'acide boracique soumis à l'électricité voltaïque offrait du côté « négatif, une substance inflammable d'une couleur obscure et paraissait être « décomposé.

« Dans le cours du printemps et de l'été, je fis plusieurs essais pour rassem- « bler une certaine quantité de cette substance et la soumettre à un scrupuleux « examen. Lorsque l'acide boracique, humecté avec de l'eau, était exposé entre « deux surfaces de platine recevant toute l'action d'une batterie de cinq cents « paires, il commençait aussitôt à se former sur la surface négative une matière « brune-olive qui augmentait graduellement en épaisseur et qui, enfin, paraissait « presque noire. Elle était permanente dans l'eau, mais soluble avec efferves- « cence dans l'acide nitreux chaud. Lorsqu'on la chauffait au rouge sur du pla- « tine, elle brûlait lentement en donnant des fumées blanches, qui rougissaient « légèrement le papier de tournesol humecté et elle laissait une masse noire, qui, « lorsqu'elle était examinée au microscope, paraissait vitreuse à la surface et con- « tenait évidemment un acide fixe.

« Ces expériences semblaient montrer clairement la décomposition et la re- « composition de l'acide boracique; mais comme la substance combustible parti- « culière était un non conducteur de l'électricité, je ne pus jamais l'obtenir qu'en « membranes (*films*) très minces sur le platine. Il n'était point possible d'exami- « ner avec soin ses propriétés et de déterminer sa mesure précise ou de savoir si « elle était la base pure de l'acide boracique; j'essayai conséquemment d'autres « méthodes de décomposition et je recherchai d'autres preuves moins équivo- « ques de cet important résultat.

« J'ai déjà fait à la Société le récit d'une expérience (*Phil. Trans.*, part. 1808, « p. 343), dans laquelle l'acide boracique, chauffé en contact avec le *potassium* « dans un tube d'or, était converti en borate de potasse, en même temps qu'il « se formait une matière d'une couleur obscure, semblable à celle produite par « l'électricité. Environ deux mois après que j'eus fait cette expérience, savoir au « commencement du mois d'août, dans le temps que je répétais le procédé et que « j'examinais soigneusement les résultats, je fus informé par une lettre de M. Ca- « dell, de Paris, que M. Thénard était occupé de décomposer l'acide boracique « par le *potassium*, qu'il avait chauffé ces deux substances ensemble dans un tube « de cuivre et qu'il avait obtenu du borate de potasse et une matière particulière, « sur la nature de laquelle on ne me donnait aucun détail. »

« Depuis le 23 décembre 1808, M. Davy ne paraît point avoir fait de nouvelles expériences sur l'acide boracique; mais il a imprimé, au sujet de la décomposition de cet acide, une note que nous devons transcrire ici (*Trans. phil.* de 1810, page 18 de son Mémoire, *On som new Researches*, etc.).

« Lorsqu'en octobre 1807, j'obtins une substance combustible d'une couleur « obscure, en soumettant l'acide boracique au pôle négatif du circuit voltaïque, « je conclus que l'acide était probablement décomposé, suivant la loi com- « mune des décompositions électriques. En mars 1808, je fis de nouvelles expé- « riences sur cette substance ; je m'assurai qu'elle produisait une matière acide « par la combustion, et j'annonçai la décomposition de l'acide boracique dans une « séance publique tenue le 12 mars à l'Institution royale. Bientôt après (c'est le 30 « juin) je chauffai une petite quantité de *potassium* en contact avec de l'acide bora- « cique sec ; il ne se dégagea point d'eau dans l'opération et j'obtins la même « substance que je m'étais procurée par l'électricité. MM. Gay-Lussac et Thénard « ont opéré de même sur l'acide boracique par le *potassium*, et ils concluent qu'ils « l'ont décomposé ; mais cela ne suit point de leur théorie, à moins qu'ils ne « prouvent qu'il se dégage de l'eau dans l'opération ou qu'elle reste combinée « avec le borate de potasse. La conclusion légitime à tirer de leur expérience, « d'après cette théorie, était qu'ils avaient fait un hydrure d'acide boracique. »

Malgré cette note, on voit clairement que nous avons une antériorité de trente-huit jours sur M. Davy pour la décomposition et recomposition de l'acide boracique, et, qu'à cet égard, il n'a fait absolument que répéter nos expériences. En effet, on ne peut tirer aucune conséquence de l'observation que M. Davy a faite en 1807, savoir qu'en électrisant l'acide boracique avec une pile, on obtient des traces noires combustibles au pôle négatif. Ces traces sont à peine apparentes ; elles se perdent absolument dans l'eau dont on se sert pour les laver et ne peuvent être soumises à aucune expérience ; rien ne peut donc démontrer qu'elles sont de nature combustible, et l'on peut même en obtenir de semblables en apparence, en soumettant nombre de corps, et surtout le muriate de chaux, à l'action de la pile. Cependant, M. Davy dit qu'en mars 1808, ayant fait de nouvelles expériences sur cette substance, il s'assura qu'elle produisait une matière acide par la combustion, et qu'il annonça la décomposition de l'acide boracique dans une séance publique tenue le 12 mars à l'Institution royale ; mais M. Davy n'a point imprimé ces nouvelles expériences ; et, d'ailleurs, il en a lu le 30 juin à la Société royale qui démontrent qu'il regardait toutes celles qu'il avait faites à cette époque sur l'acide boracique comme ne prouvant nullement la nature de cet acide. Qu'il nous soit permis de les citer de nouveau (Voir plus haut cette citation).

« Ensuite, page 17 du même Mémoire, ligne 7 de la note, il ajoute : « L'acide « boracique le plus pur que l'on puisse obtenir en décomposant le borax chimi- « quement, contient, d'après l'analyse électrique, de la soude et une certaine « quantité de l'acide employé pour le séparer de cet alcali. D'après cela, l'expé- « rience sur l'action de l'acide boracique et du *potassium*, page 545, pouvait peut-être s'expliquer sans avoir recours à la décomposition de cet acide. »

« On voit donc que M. Davy dit lui-même qu'au 30 juin 1808, il n'avait point encore pu se procurer de substance noire en assez grande quantité pour pouvoir la séparer des matières avec lesquelles elle était mêlée, et pour l'examiner ; et que jusqu'à ce que cela soit fait, on ne peut tirer aucune conséquence de la production de cette substance.

« On voit, de plus, qu'il reconnaît que l'acide boracique sur lequel il a opéré, contenait toujours de la soude et une certaine quantité de l'acide dont il s'était servi pour décomposer le borax, et que, d'après cela, la transformation du *potassium* en potasse par l'acide boracique, etc., et celle de l'acide boracique en substance noire par le *potassium*, pourraient peut-être s'expliquer sans avoir recours à la décomposition de cet acide.

« Cette observation est très juste, car bien sûrement l'acide sulfurique que retiendrait l'acide boracique dans ce cas, serait décomposé plutôt que l'acide boracique par le *potassium*, et donnerait naissance à un sulfure de couleur foncée représentant la substance noire.

« Mais s'il est possible d'expliquer par ce moyen la transformation du *potassium* en potasse et la production de la substance noire, à plus forte raison peut-on expliquer aussi de cette manière la production de cette substance dans l'électrisation de l'acide boracique. En effet, dans cette circonstance, le soufre et la soude doivent se réunir au pôle négatif et former une substance de couleur foncée.

« D'après toutes ces observations, il est évident : 1° qu'au 30 juin 1808, M. Davy n'avait fait aucune expérience qui prouvât la nature de l'acide boracique, et que toutes celles qu'il avait tentées à cet égard pouvaient très bien s'expliquer, ainsi qu'il en convient, sans supposer la décomposition de cet acide, et en ayant égard seulement aux matières étrangères mêlées avec celui sur lequel il opérait ;

2° Que nous avons réellement décomposé l'acide boracique le 21 juin 1808, et que cependant nous n'avons point regardé cette décomposition comme certaine, parce que nous n'avions point recomposé cet acide.

« 3° Que nous avons réellement découvert, le 14 novembre 1808, les éléments de l'acide boracique, puisqu'alors nous avons pu en isoler le radical et en étudier les propriétés, décomposer et recomposer à volonté cet acide.

« 4° Que M. Davy n'a fait que répéter nos expériences à cet égard ; et que mieux, il s'est écoulé trente-huit jours entre l'époque à laquelle nous les avons publiées dans le *Moniteur*, et l'époque à laquelle il les a lues à la Société royale.

« *De la préparation de l'acide boracique pur.* — L'acide boracique qu'on a extrait en précipitant une dissolution de borax par l'acide sulfurique, retient une grande quantité de cet acide. On ne parvient pas à le lui enlever entièrement par l'eau froide, et on n'y parvient que très difficilement par un grand nombre de cristallisations. L'un des plus sûrs moyens pour l'en séparer, est de le tenir en fusion pendant quinze à vingt minutes dans un creuset de Hesse. Mais comme il n'est pas bien certain qu'ainsi préparé il ne contienne pas un peu de terre siliceuse, il vaut encore mieux, pour qu'on ne puisse point en soupçonner la pureté, l'extraire du borax par l'acide muriatique, et le fondre dans un creuset de platine. L'acide boracique pur, obtenu par l'un ou l'autre des moyens que nous venons d'indiquer, est très soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins soluble dans l'eau froide, et cristallise en paillettes très petites ; au lieu qu'il cristallise en lames très larges, et semblables à des écailles de poisson, lorsqu'il contient de l'acide sulfurique.

« *De la décomposition de l'acide boracique par le potassium et des produits qui en résultent.* — Pour décomposer l'acide boracique par le *potassium*, après l'avoir purifié et fondu comme il vient d'être dit, on en pulvérise une certaine quantité dans un mortier bien sec d'agathe ou de laiton; d'une autre part, on pèse à peu près autant de *potassium* que d'acide, et on enlève le mieux possible, avec du papier joseph, l'huile qui en recouvre la surface. Alors on met alternativement une partie de cet acide et une partie de *potassium* dans un tube droit de cuivre ou de verre luté, auquel on en adapte un tout petit de verre recourbé et propre à recueillir les gaz; ensuite on place dans un petit fourneau le tube droit qui contient la matière, on l'incline et on engage l'extrémité de celui qui est recourbé sous un flacon plein de mercure. L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe peu à peu l'extrémité inférieure de ce tube droit, jusqu'à la faire rougir obscurément; on la conserve dans cet état pendant quelques minutes; au bout de ce temps, l'opération est complètement terminée et on retire le feu.

« Voici les phénomènes qui accompagnent cette opération :

« Lorsque la température est à environ cent cinquante degrés, tout à coup le mélange rougit fortement, et il se produit tant de chaleur que l'air des vaisseaux est repoussé avec force. Depuis le commencement jusqu'à la fin de l'expérience, il ne se dégage que de l'air atmosphérique et quelques bulles de gaz inflammable qui ne répondent pas à la trentième partie de ce que le *potassium* employé en dégagerait avec l'eau. Tout le *potassium* et une partie seulement de l'acide boracique disparaissent constamment, et sont convertis par leur réaction réciproque, en une matière grise-olivâtre qui jouit des propriétés suivantes : Cette matière a tout à fait l'aspect terreux, et ne présente aucun point brillant; elle est fortement alcaline; mise avec l'eau, elle ne fait point effervescence ou à peine; elle s'y divise, et s'y dissout en grande partie. La portion qui s'y dissout est de la potasse caustique et du borate de potasse; la portion qui ne s'y dissout point est une substance grise-verdâtre, floconneuse, et n'est autre chose, comme on va le voir, que le radical de l'acide boracique. Il y a donc de l'acide boracique décomposé dans cette expérience, son radical est mis en liberté, et son oxygène se combinant avec le *potassium*, reproduit de la potasse qui est en partie saturée par l'excès d'acide boracique. Nous désignerons par la suite ce radical sous le nom de *bore*, qui est tiré de celui du borax, et nous désignerons l'acide boracique sous celui d'*acide borique* pour nous conformer aux principes des nomenclateurs. Ainsi nous aurons les trois expressions, *bore, borique, borate*, entièrement analogues aux trois autres, carbone, carbonique, carbonate.

« Lorsqu'on veut seulement se procurer une certaine quantité de bore, on peut se dispenser de faire plonger le tube recourbé dans le mercure; cependant il faut toujours l'adapter au tube droit de cuivre ou de verre, afin que l'air ne puisse pas se renouveler dans celui-ci. On peut opérer sur 15 à 20 grammes de *potassium* à la fois. Si le tube droit est de cuivre, il faut avoir soin de bien le nettoyer avant de s'en servir, et de n'en retirer la matière qu'avec de l'eau, et jamais avec un tube de fer : autrement il s'en séparerait quelques parcelles d'oxyde de cuivre, ou même de cuivre métallique. Si le tube est de verre, on le

casse, et la matière s'en détache presque d'elle-même. Dans les deux cas, on la pulvérise, on la fait bouillir avec de l'eau pendant quelques minutes pour dissoudre la potasse et le borate de potasse qu'elle contient ; au bout de ce temps, on verse le tout dans un flacon long et étroit, et on sursature l'excès de potasse par l'acide muriatique : le bore se dépose en quelques heures. On décante la liqueur avec un siphon ; elle est sans couleur. On verse de nouvelle eau dans le flacon, on la décante de nouveau ; elle est comme la première sans couleur ; et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'eau n'altère plus la teinture de tournesol. Alors on met le bore et le peu d'eau qui surnage dans une capsule ; on le dessèche à un feu doux et on le conserve dans un flacon bouché. »

Plus tard, Ste-Claire Deville et Wœhler ont indiqué le procédé suivant, qui permet de préparer le bore d'une façon rapide :

On projette dans un creuset de fer porté au rouge un mélange formé de :

Acide borique fondu.	10
Sodium en fragments.	6

On recouvre immédiatement ce mélange d'une couche de chlorure de sodium fondu, pour empêcher le sodium de brûler et pour rendre les scories plus fluides : on ferme le creuset avec un couvercle en fer et on le chauffe jusqu'à ce que les matières qu'il renferme soient en complète fusion. Lorsqu'en remuant avec une tige de fer, on s'est assuré que tout le sodium a disparu, on coule de haut la masse liquide dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Le borate de soude et le sel marin se dissolvent, tandis que le bore se précipite sous forme d'une poudre verdâtre. On recueille le bore sur un filtre, on le lave d'abord à l'eau acidulée, puis à l'eau pure jusqu'à ce que la poudre commence à passer à travers les pores du filtre ; on le dessèche ensuite, à la température ordinaire, en étendant le filtre sur des briques.

Le bore ainsi préparé est une poudre verte foncée ou d'un brun tirant sur le vert.

Borure d'aluminium. — *Borure de carbone.* — Wœhler et Sainte-Claire Deville, ont décrit sous le nom de bore graphitoïde et de bore adamantin des combinaisons du bore avec l'aluminium et le carbone, obtenues en réduisant l'acide borique par l'aluminium, au moyen du procédé suivant :

Dans un creuset de charbon de cornue on introduit 100 grammes d'acide borique fondu en fragments et 80 grammes d'aluminium en gros morceaux, on place ce creuset dans un creuset plus grand en plombagine, on tasse entre les parois des deux creusets du poussier de charbon, et on porte le tout dans un fourneau à vent, chauffé avec du charbon de cornue, à la température de la fusion du nickel pendant 5 à 6 heures.

En cassant le creuset, après refroidissement, on trouve au-dessous d'une couche d'acide borique fondu, les morceaux d'aluminium recouverts d'une scorie alumineuse sur laquelle brillent des cristaux d'un grand éclat. En traitant la masse métallique successivement par la soude caustique, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique froid et l'acide fluorhydrique, on dissout l'aluminium, l'alumine et l'acide borique, ainsi que le fer et le silicium provenant des creusets et des

matières employées. Les cristaux ainsi isolés peuvent être classés en trois variétés distinctes :

1° Les uns sont sous forme de lames douées d'un grand éclat métallique, noires et transparentes, dont on n'a pu déterminer la forme cristalline; ils sont formés de :

Carbone.	2,4
Bore	97,6

2° Les autres se présentent sous forme de petite octaèdres, dérivant d'un prisme droit à base carrée, d'une transparence parfaite, d'un jaune de miel ou rouge grenat, et d'un éclat adamantin très vif.

3° Enfin la troisième variété est formée par des cristaux trop petits pour être mesurés, mais paraissant se rapprocher de la forme octaédrique, d'un brun chocolat, ayant une dureté comparable à celle du diamant.

Wœhler et Sainte-Claire Deville reconnurent ensuite, dans ces différents cristaux, la présence de proportions variables de carbone et d'aluminium, qu'ils regardèrent comme accidentelles. Ils expliquaient la présence du carbone en supposant que cet élément entrait en quelque sorte à titre de corps isomorphe dans le bore, sous forme de diamant. Ils avaient cru reconnaître, en effet, que le bore adamantin cristallisait dans le système cubique, et qu'il était d'autant plus brillant et plus réfringent qu'il contenait plus de carbone.

M. Hampe, d'après des recherches récentes, assigne au contraire au bore jaune la forme d'un octaédre quadratique, et lui attribue la formule $C^2Al^3Bo^{24}$; le bore noir ne contient pas de carbone, et sa composition, est représentée par la formule $AlBo^6$.

Cristaux noirs. — Cette variété prend naissance quand on opère sans charbon la réduction de l'acide borique par l'aluminium. Dans un creuset en pâte de kaolin, on met de 100 à 200 grammes d'aluminium et de 200 à 400 grammes d'acide borique fondu, puis on chauffe pendant 3 heures à la température de la fusion du fer. On laisse refroidir le creuset, on le casse, et on trouve un culot métallique couvert de beaux cristaux noirs appartenant au système clinorhombique; on le traite par la potasse et l'acide chlorhydrique afin d'isoler ceux-ci. En même temps que les cristaux noirs, on trouve dans cette opération des lamelles jaune d'or.

La densité des cristaux noirs est égale à 2,534; leur dureté est comprise entre 9 et 10 ; ils sont très brillants et ne brûlent pas dans l'oxygène à la température où a lieu la combustion du diamant. L'acide azotique bouillant les dissout lentement.

Cristaux jaunes. — On les prépare en fondant dans un creuset de charbon de l'acide borique et de l'aluminium, à la température de fusion de ce métal. Les cristaux jaunes ont la forme d'octaèdres quadratiques ; leur densité est égale à 2,618 ; ils sont solubles dans l'acide azotique bouillant.

On voit que les résultats obtenus par Sainte-Claire Deville et Wœhler diffèrent de ceux de M. Hampe; ainsi, suivant Deville et Wœhler, les cristaux noirs ne renferment, comme matière étrangère, que du charbon, tandis que M. Hampe n'y trouve que de l'aluminium, sans trace de charbon.

Il était donc fort probable que ces savants avaient opéré sur des substances différentes.

M. Joly, dans de nouvelles recherches, a montré qu'en opérant comme M. Hampe, on obtenait en effet du borure d'aluminium ayant pour formule $AlBo^6$; mais que si l'opération avait lieu à des températures très élevées, comme celles employées par Deville et Wœhler, on ne rencontrait que très rarement ce borure, tandis qu'on trouvait de petits cristaux noirs, résistant à l'action de l'acide azotique bouillant et laissant un résidu de charbon lorsqu'on les traite au rouge par le chlore. Certains de ces cristaux contenaient jusqu'à 15,70 p. 100 de carbone.

M. Joly conclut de ses expériences que la réduction de l'acide borique par l'aluminium fournit, suivant les conditions de l'opération, différents produits qui sont :

1° Le borure $AlBo$ en lamelles hexagonales jaunes à éclat métallique, non transparentes ;

2° Le borure $AlBo^6$, en grands cristaux lamellaires noirs ;

3° Des cristaux quadratiques à éclat adamantin renfermant du carbone et de l'aluminium ;

4° Un ou plusieurs carbures de bore provenant de la transformation à température élevée des produits précédents, en présence du charbon et de l'acide borique en excès.

ACIDE BORIQUE.

L'acide borique a été isolé, pour la première fois, en 1702, par Homberg, qui lui donna le nom de *sel sédatif* (Voir *Borax*, tome II, *première partie*). Jusque vers la fin du XVIII° siècle, l'acide borique provenait exclusivement du borax, mais à cette époque on découvrit une source, jusque-là inconnue, pouvant produire de l'acide borique en grande quantité.

L'acide borique existe, en effet, en dissolution dans les eaux de certains lacs ; il y est amené par des jets de vapeur ou fumerolles qui, s'échappant de l'intérieur de la terre, sont reçus dans ces eaux et y abandonnent l'acide borique qu'ils contiennent.

En 1776, Hœfer et Maserani examinant, dans une excursion géologique, les terrains de la vallée qui entoure les monts de Castel-Nuovo, près Pomérance, y reconnurent une multitude de fumerolles, analogues à celles des volcans et dégageant en grande quantité un mélange de gaz et de vapeur d'eau. Sur le revers des collines, auprès de ces fumerolles, ils rencontrèrent de petits lacs ou *laconi*, constamment remués et échauffés par de semblables dégagements, et dans les eaux desquels ils trouvèrent de l'acide borique. Chacun de ces laconi communique avec un ou plusieurs conduits souterrains, et de l'acide borique y arrive, grâce à une éruption volcanique constante.

Dumas, pour expliquer la formation de l'acide borique, suppose dans l'intérieur de la terre une masse de sulfure de bore, qui, de temps en temps, se trouverait en contact avec de l'eau ; il se produirait en effet, dans ces circonstances,

de l'acide borique, de l'acide sulfurique, ainsi qu'une quantité énorme de chaleur. De là dégagement de vapeur d'eau, d'acide sulfhydrique et même d'acide borique entraîné par les gaz. L'acide sulfhydrique encore chaud, rencontrant l'air, donnerait naissance à de l'eau, à du soufre et à de l'acide sulfurique qui produirait, à son tour, des sulfates avec les substances terreuses qui composent le sol.

Wœhler, Deville et Warington admettent l'existence souterraine de couches d'azoture de bore, décomposable par l'eau en ammoniaque et en acide borique; il est à remarquer, en effet, que l'eau des laconi renferme des composés ammoniacaux.

Les gaz des suffioni de Toscane contiennent, outre la vapeur d'eau, une grande quantité d'acide carbonique, 2 à 3 p. 100 d'azote et d'hydrogène avec des traces de formène, ainsi que de l'hydrogène sulfuré dont le rapport avec l'acide carbonique est à peu près celui des nombres 6,4 : 93,6. Les expériences de Schmidt et de MM. Deville et Leblanc ont constaté la présence de l'acide borique dans l'eau de condensation des fumerolles, fait qui avait été nié pendant longtemps.

Pour recueillir l'acide borique, provenant de ces sources naturelles, il suffit de condenser les produits volatils des suffioni, d'évaporer la solution et d'amener l'acide borique à cristallisation.

C'est en 1812 qu'eurent lieu les premiers essais d'exploitation ; l'évaporation des eaux était faite dans des chaudières chauffées au moyen de bois; mais l'énorme dépense de combustible nécessaire à cette opération amena la ruine de l'entreprise. A partir de 1837, lorsque M. Laridel eut l'idée de substituer au combustible employé la chaleur même des soufflards, dont la température, lorsqu'ils arrivent à la surface du sol, est de 104 à 115°, l'extraction de l'acide borique prit des développements considérables. Aujourd'hui, c'est la Toscane qui produit la plus grande partie de l'acide borique consommé en Europe ; les principales fabriques sont : Castel-Nuovo, Monte-Rotondo, Serrazano, Lustignano, Laridello, Monte-Cerboli, San-Federigo, Sasso et Lago. Chacun de ces établissements contient de 10 à 40 lagoni ; mais ces lagoni ne sont plus les bassins naturels, chacun d'eux a été construit par la main de l'homme ; car non-seulement il fallait profiter des lagoni naturels, mais on devait encore, pour une exploitation régulière, tirer parti des fumerolles les plus puissantes, en construisant, à leur orifice, des lagoni artificiels, disposés d'une façon commode pour le travail.

Lorsqu'un soufflard doit être exploité, on commence par en déblayer l'orifice, puis on le recouvre d'une cheminée en bois destinée à élever les vapeurs au-dessus de hauteur d'homme, pendant les travaux. On aplanit la partie du sol qui entoure le point d'où sort cette vapeur, sur une étendue en rapport avec le soufflard, et souvent même on l'étend assez considérablement pour former un seul lagone avec plusieurs soufflards rapprochés. On creuse alors les fondations d'un mur circulaire qui doit former les parois du bassin ; ce mur est construit en pierres maçonnées avec de la chaux hydraulique ou de la pouzzolane ; il mesure ordinairement de 40 à 50 centimètres d'épaisseur. On ménage à la partie inférieure du bassin une ouverture destinée à le vider, et que l'on peut boucher au moyen d'un tampon de bois. On enlève alors la cheminée de bois,

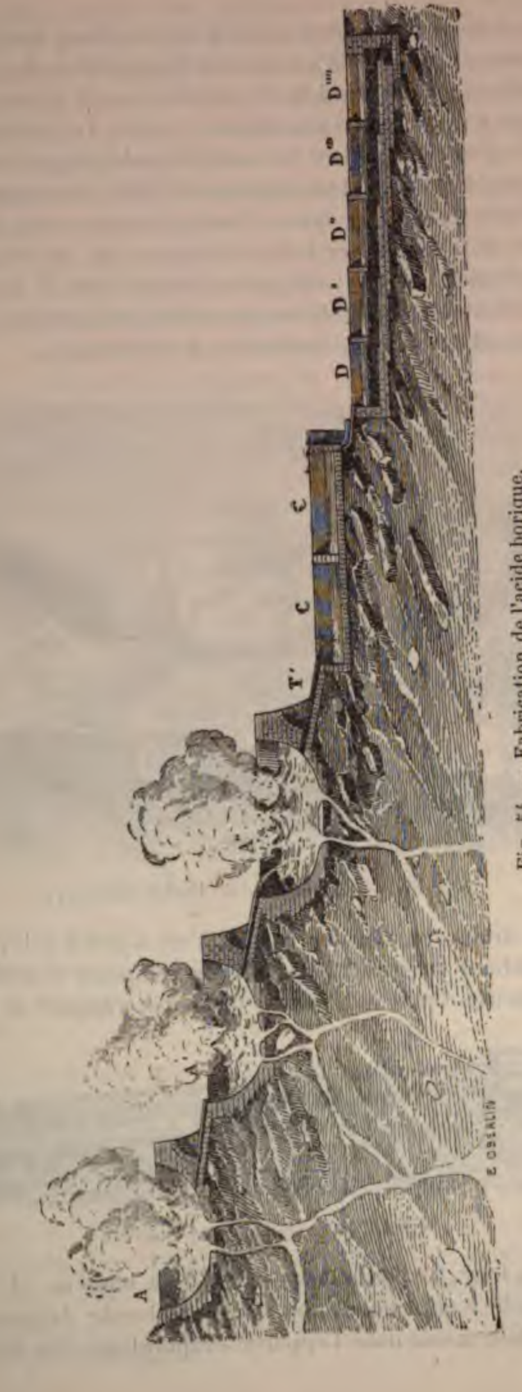


Fig. 54. — Fabrication de l'acide borique.

on fait arriver l'eau dans le bassin, et l'on peut entrer en travail immédiatement.

Les lagoni sont disposés par files de six à dix ou douze bassins étagés les uns au-dessus des autres (fig. 54 et 55), au revers d'une colline, de façon à ce que, par une marche méthodique, le liquide du premier bassin puisse se déverser dans le second, ensuite dans le troisième, et ainsi de suite. On introduit de l'eau pure dans le bassin le plus élevé ; elle y est aussitôt soulevée par les gaz du soufflard et elle atteint rapidement la température de 100°. Au bout de vingt-quatre heures, on enlève le tampon de bois, et on fait écouler cette eau dans le bassin suivant, où on la laisse séjourner le même temps ; là, les soufflards continuent à lui fournir de l'acide borique ; elle passe ensuite dans le troisième bassin, et ainsi de suite. Pendant ces opérations successives on a remplacé cette eau dans le premier bassin, et la série des opérations a recommencé.



Fig. 55. — Fabrication de l'acide borique.

Lorsque l'eau arrive au dernier bassin, c'est-à-dire à celui qui se trouve le plus bas, elle contient environ 0,3 p. 100 de son poids d'acide borique ; elle est trouble et boueuse. On la fait passer dans des vasques en maçonnerie C,



Fig. 56. — Appareil évaporatoire.

ayant 5 mètres de long, $3^m,50$ de large et $1^m,50$ de hauteur, et on l'abandonne au repos ; lorsqu'elle s'est éclaircie, on retire une bonde de bois et elle s'écoule avec une vitesse déterminée dans l'appareil évaporatoire (fig. 56).

Celui-ci consiste en une longue nappe de plomb DD de 85 mètres de longueur, sur 2 mètres de large, inclinée très légèrement à l'horizon et munie de cannelures transversales disposées à 55 centimètres l'une de l'autre. Cette nappe est chauffée directement au-dessous par la vapeur d'un lagone couvert. L'eau arrive sur la partie supérieure de cette nappe, avec une vitesse calculée de telle façon que le filet d'arrivée soit, grâce à l'évaporation sur tout le parcours, remplacé à la sortie par une chute goutte à goutte.

Le liquide concentré est reçu dans une chaudière rectangulaire E, appelée réservoir, dans laquelle la concentration est prolongée jusqu'à ce qu'il marque 10° de l'aréomètre ; il passe ensuite, au moyen d'un conduit en briques, dans les cristallisoirs, cuves en bois légèrement coniques de $0^m,90$ de hauteur sur $0^m,75$ de diamètre, où il séjourne pendant quatre jours. Au bout de ce temps, on retire un tampon de bois, et les eaux-mères s'écoulent dans un réservoir d'où, à l'aide d'une pompe, on les fait retourner à la partie supérieure de la nappe de plomb, pour qu'elles se concentrent de nouveau.

Les cristaux d'acide borique sont mis à égoutter dans des paniers d'osier ; ces paniers sont ensuite placés dans des étuves, chauffées par la vapeur d'un lagone, et enfin on les porte en magasin, où on mèle les produits d'une semaine de toutes les fabriques. Sans cette opération, l'acide borique du commerce n'aurait jamais de titre constant, car dans telle localité il contient 5 p. 100 d'impuretés, tandis que dans telle autre il en contient jusqu'à 25 p. 100. Ces différences dans la qualité des produits proviennent de la nature des terrains où se trouvent les diverses fabriques.

L'acide brut ainsi obtenu renferme de 74 à 84 p. 100 d'acide borique : le reste est constitué par des sulfates d'ammoniaque, de magnésie, de potasse, de soude, de chaux, d'alumine, de fer, du chlorhydrate d'ammoniaque, de la silice et de l'eau.

L'acide borique sert à préparer le borax ; il entre dans la composition de certains verres, du strass, et dans l'émail des poteries communes. La fabrication annuelle de la Toscane s'élève à 1.200.000 kilogr.

SILICIUM.

La silice, que l'on trouve en si grande abondance dans la nature, était rangée par Lavoisier au nombre des terres, c'est-à-dire des composés résultant de l'union de radicaux simples, alors inconnus, avec l'oxygène.

Humphry Davy, après être parvenu à décomposer les alcalis et quelques terres par le courant voltaïque, tenta, mais sans succès, de décomposer la silice de la même manière. Berzélius parvint à réduire la silice en la mêlant avec du fer et du charbon, et en chauffant le mélange à une température très élevée ; il se formait ainsi du siliciure de fer, qu'il attaquait ensuite par l'acide chlorhydrique ; de la silice se précipitait, et il se dégageait plus de gaz hydrogène que le fer pur ne pouvait en fournir.

« Davy essaya ensuite d'isoler le silicium, dit Berzilius, en faisant passer la vapeur du potassium à travers de la silice rougie au feu ; il obtint de cette manière une masse de laquelle, quand on y versa de l'eau, se dégagea du gaz hydrogène, et se sépara une poudre brunâtre, laquelle, toutefois, fut dissoute bientôt après par l'eau, sans que le dégagement du gaz hydrogène s'arrêtât un seul instant, et fit prendre une teinte verte olivâtre à la liqueur. J'ai reconnu depuis qu'on peut obtenir du silicium par deux procédés différents :

« 1o L'un consiste à chauffer du potassium dans du gaz fluoride silicique : le métal se couvre d'une croûte qui devient noire peu à peu et finit par éclater, tandis que le métal prend feu et brûle avec une flamme rouge. Le produit de la combustion est une masse brune, scoriacée, qui, jetée dans l'eau, dégage avec violence du gaz hydrogène, et laisse précipiter une poudre d'un brun hépatique foncé, sur laquelle l'eau n'exerce plus aucune action. Cette matière est du silicium, simplement mêlé avec un sel difficile à dissoudre, qui se compose lui-même de fluoride silicique et de fluorure de potassium. Davy, Thénard et Gay-Lussac découvrirent ce corps brun, chacun de son côté ; mais comme ils n'en séparèrent pas le sel difficile à dissoudre, ils furent conduits par là à croire que c'était une combinaison de silicium avec de l'acide fluorique, qui, en brûlant, donnait naissance à du fluate de silice, lequel, toutefois, n'était que le produit de la décomposition du sel étranger par la chaleur à laquelle la combustion donnait lieu. Or, on peut enlever la totalité de ce sel par le lavage, quoiqu'il faille beaucoup de temps pour cela.

« 2° On prend ce sel peu soluble, dont il est facile d'obtenir une grande quantité en saturant de l'acide hydrofluosilicique liquide par la potasse ; on le lave bien, on le dessèche à une chaleur forte, mais non assez intense pour le faire rougir, et on le mêle ensuite avec huit à neuf dixièmes de son poids de potassium, dans un tube de fer ou de verre (ce mélange attaquerait vivement le platine), ce qui s'opère en faisant fondre le potassium avec lui, et remuant bien le tout avec une tige de fer ; on chauffe alors la masse en la tenant au-dessus d'une lampe à esprit de vin ; elle devient rouge tout-à-coup, avant qu'elle ait été portée au rouge par la chaleur extérieure. Le potassium brûle aux dépens de la silice, et produit une masse cohérente, d'un brun hépatique, qui est un mélange de fluorure potassique et de siliciure de potassium, et dans laquelle peut, en outre, se trouver une portion encore intacte du sel qu'on a employé. On la jette dans l'eau froide, ce qui détermine un grand dégagement de gaz hydrogène, qui ne tarde pas à cesser. Ce dégagement est dû à la décomposition du siliciure de potassium par l'eau ; le métal s'empare de l'oxygène et devient de la potasse, tandis que le silicium se sépare. Dès que l'effervescence est terminée et la liqueur éclaircie, on la décante. Elle jouit de propriétés alcalines, à cause de la potasse qui s'y est formée. On y ajoute de l'eau fraîche, que l'on décante également lorsqu'elle est devenue limpide. Ni cette eau, ni celle qui a été versée d'abord, ne doivent être chaudes, parce que l'alcali libre détermine l'oxydation et la dissolution du silicium, quand il est aidé par la chaleur. Enfin, on lave le résidu avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci n'enlève plus rien. Quoique la première eau de lavage soit alcaline, les dernières deviennent acides, de

sorte qu'elles rougissent le papier de tournesol. Cet effet tient à la dissolution de la portion non décomposée du sel difficile à dissoudre, qui a la propriété de rougir le papier de tournesol. Moins on emploie de potassium, plus on a de sel à enlever par le lavage, et plus aussi ce dernier exige de temps. Sept parties de ce métal sont nécessaires pour décomposer le fluoride silicique de dix parties de sel ; mais il faut en mettre un léger excès, qui doit se combiner avec le silicium. Si cet excès est considérable, il se forme un siliciure de potassium, qui se dissout en totalité dans l'eau.

En 1854, Ste-Claire Deville obtint le silicium à l'état graphitoïde et à l'état cristallisé; Berzélius ne l'avait préparé, par les moyens indiqués ci-dessus, qu'à l'état amorphe.

1° *Silicium amorphe.* — Pour préparer le silicium amorphe, on chauffe dans un creuset 100 grammes de fluosilicate de potasse (fluorure double de silicium et de potassium) avec 80 grammes de sodium. Le creuset contient, après l'opération, une masse brune renfermant du silicium amorphe, du siliciure de potassium et du fluosilicate de potasse non décomposé :

$$KFl.\ Si\,Fl^2 + 2Na = KFl + Na + Si$$

Lorsque le creuset est froid, on traite d'abord cette masse brune par l'eau froide qui décompose le siliciure de potassium avec dégagement d'hydrogène et formation de potasse ; on décante la liqueur, lorsque l'effervescence est terminée, et on traite le résidu par l'eau bouillante qui dissout le fluorure de potassium et le fluorure double de silicium et de potassium. Le silicium amorphé reste à l'état insoluble; on le recueillie et on le sèche. Il est nécessaire dans cette opération de lessiver la masse d'abord à l'eau froide, car si on employait immédiatement l'eau bouillante, le silicium amorphe serait attaqué par la solution alcaline.

2° *Silicium graphitoïde.* — On prépare cette variété de silicium en fondant, à la température de la fusion de l'argent, un mélange de 1 partie d'aluminium et de 30 parties de fluorure de potassium. Il se forme un fluorure double d'aluminium et de potassium fusible, tandis que le silicium mis en liberté se dissout dans une autre partie de l'aluminium. On casse le creuset, après refroidissement, et on traite le culot métallique par l'acide chlorhydrique qui dissout l'aluminium ; le silicium reste sous forme de paillettes hexagonales.

3° *Silicium cristallisé.* — D'après Sainte-Claire Deville et Caron, on prépare le silicium cristallisé en projetant dans un creuset de terre rougi un mélange de 3 parties d'hydrofluosilicate de potasse desséché, de 1 partie de zinc en grenailles, et de 1 partie de sodium coupé en petits fragments. On ferme le creuset et on recouvre la matière d'un peu d'hydrofluosilicate de potasse. Il se produit une réaction très vive, et la masse entre en fusion ; on l'agite avec une tige de fer jusqu'à ce que le zinc commence à se volatiliser. On laisse alors refroidir le creuset, on le casse et on traite le culot métallique par l'acide chlorhydrique qui dissout le zinc et laisse le silicium sous forme de longs cristaux.

Le silicium amorphe est une poudre brune plus ou moins foncée, conduisant mal la chaleur et l'électricité, inattaquable par tous les acides, excepté l'acide fluorhydrique. Chauffé avec du sel marin à une température suffisante pour volatiliser celui-ci, le silicium amorphe se transforme en silicium graphitoïde; à une température encore plus élevée, il se change en silicium cristallisé. D'après MM. Troost et Hautefeuille, le silicium amorphe en se transformant en silicium cristallisé dégage 4 calories par équivalent.



Fig. 57.
Cristaux de silicium.

Le silicium graphitoïde se présente sous forme de lamelles hexagonales, d'un gris de plomb, ressemblant beaucoup au graphite; il conduit bien la chaleur et l'électricité. Il n'est attaquable par aucun acide, si ce n'est par un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

Le silicium cristallisé se présente sous forme d'octaédres réguliers, ordinairement réunis en chapelets (fig. 57), gris, doués de l'éclat métallique. Sa densité est égale à 2.49; il fond vers 1200°. Il est rayé par le diamant et le bore.

ADDITIONS

Pendant l'impression de ce volume, j'ai lu la traduction des *Pneumatiques* de Héron d'Alexandrie par M. de Rochas. Il résulte d'un passage remarquable de cet ouvrage que Héron, qui, suivant Th. H. Martin, mourut vers le milieu du Ier siècle de notre ère, savait, aussi bien que Moitrel d'Élément, manifester et rendre sensible la matérialité de l'air atmosphérique. Voici ce passage emprunté à la traduction de M. de Rochas :

« L'étude des propriétés de l'air atmosphérique a été jugée digne de la plus grande attention par les anciens philosophes et ingénieurs. Les premiers ont déduit ces propriétés de considérations théoriques, pendant que les seconds les expérimentaient d'après leur action sur nos sens. A notre tour, nous avons jugé utile de mettre en ordre ce que nous ont légué nos prédécesseurs, et nous pensons rendre ainsi un véritable service à ceux qui voudront se livrer à l'étude des sciences. Nous avons, du reste, été amenés à écrire cet ouvrage par cette considération, qu'il convient d'appliquer à ce sujet la méthode que nous avons exposée dans notre traité en quatre livres (1), sur les *horloges hydrauliques*. C'est, en effet, de l'union de trois ou quatre des principes élémentaires, l'air, la terre, le feu et l'eau, que naissent les combinaisons diverses dont les unes subviennent aux besoins de la vie humaine ou bien produisent l'étonnement ou la terreur.

« Avant d'entrer dans le cœur de notre sujet, nous devons parler du vide.

« Il en est qui affirment que rien n'est vide dans l'univers ; d'autres estiment que si dans la nature le vide n'existe pas aggloméré, il pourrait bien se trouver réparti en particules ténues à travers l'air, l'eau, le feu et les autres corps. C'est à cette opinion que nous nous rangeons, et nous allons en démontrer la vérité par les expériences suivantes.

« Les vases que beaucoup de gens croient être vides ne le sont pas. Tous ceux qui se sont occupés de physique savent, en effet, que l'air est composé de particules ténues, légères et généralement invisibles pour nous dans leur ensemble ; si nous introduisons de l'eau dans un vase qui parait vide, l'air sortira de ce vase en proportion de la quantité d'eau qui y entrera. Voici comment on peut le prouver.

« Qu'on renverse un vase supposé vide et que, le tenant bien d'aplomb, on l'introduise dans l'eau, l'eau n'y entrera pas quand bien même il serait complètement immergé. De là, il ressort évidemment que l'air est un corps qui remplit tout l'espace contenu dans le vase et ne permet pas à l'eau d'entrer.

« Si maintenant on perce le fond du vase, l'eau entrera par le goulot, mais l'air s'échappera par le trou du fond.

« De plus, si avant de perforer le fond, nous soulevons le vase verticalement

(1) Aujourd'hui perdu.

et que nous le retournions, nous pourrons constater que la surface intérieure est aussi exempte d'eau qu'avant l'immersion.

« Il est donc bien établi que l'air est un corps.

« L'air, quand il est mis en mouvement, devient du vent.

« Si, en effet, quand le fond du vase a été percé et que l'eau est en train d'y pénétrer, nous mettons la main au-dessus du trou, nous sentirons le vent qui s'échappe du vase; ce n'est pas autre chose que de l'air expulsé par l'eau.

« Il faut donc ne pas croire qu'il existe une nature de vide qui forme par lui-même une masse, mais que le vide est distribué en petites particules à travers l'air, l'eau et les autres corps. Le diamant seul, du moins on peut le supposer, n'en admet aucun, car il est infusible et incassable; frappé entre une enclume et un marteau, il s'y incruste tout entier. Cette propriété prouve, du reste, non point l'absence absolue du vide, mais l'extrême densité du diamant; il suffit, en effet, que les molécules du feu soient plus grosses que les vides de la pierre pour qu'elles ne la pénètrent point et s'arrêtent seulement à sa superficie ; dès lors, elles ne peuvent porter dans son intérieur la même chaleur que dans les autres corps.

« Les molécules de l'air sont toutes contiguës, mais sans être ajustées exactement les unes aux autres dans tous les sens et en laissant entre elles des espaces vides, comme le font les grains de sable sur le bord de la mer. On peut se figurer que ces grains correspondent aux molécules de l'air, et que l'air qui existe entre les grains correspond aux espaces vides entre les molécules de l'air.

« Par conséquent, si quelque force vient à comprimer l'air, ses molécules sont forcées de pénétrer dans les espaces vides contrairement à leur état naturel; mais, lorsque la cause cesse d'agir, les molécules reviennent à leur position normale à cause de l'élasticité propre aux corps, comme les rognures de corne et les éponges qui, lorsqu'on cesse de les presser, reviennent à la même position et reprennent le même volume.

« De même, si, par l'application de quelque force, les molécules de l'air se trouvent écartées et qu'il se produise ainsi un vide plus grand qu'il doit l'être naturellement, ces molécules se rapprochent ensuite; car elles ont un mouvement très rapide dans le vide, quand rien ne les force à se rapprocher ou à s'écarter, jusqu'à ce qu'elles arrivent au contact.

« Ainsi, que l'on prenne un vase léger à ouverture étroite et qu'on l'applique contre les lèvres en aspirant l'air, ce qui le raréfie, le vase restera suspendu aux lèvres, car le vide attirera la chair dans le vase afin de remplir le vide. Il est donc clair que la portion de l'espace compris dans le vase était devenue vide en partie.

« On peut démontrer la même chose à l'aide de ces ampoules de verre à ouverture étroite dont se servent les médecins. Quand ils veulent les remplir d'un liquide, ils aspirent l'air, puis mettent le doigt sur l'orifice et renversent le vase dans ce liquide ; ils ôtent alors leur doigt, et le liquide s'élève dans l'espace où l'air a été raréfié, bien que ce mouvement de bas en haut soit contraire à ses propriétés naturelles.

« C'est encore le cas des ventouses qui, appliquées sur le corps, non seule-

ment ne tombent pas malgré leur poids, mais encore attirent dans leur intérieur les matières voisines à travers les ouvertures de la peau. Le feu que l'on y place consume et détruit, en effet, l'air qui y est contenu, comme il consume les autres corps, l'eau ou la terre, et les transforment en substances plus ténues.

« Que quelque chose soit consumé dans les corps solides par l'action du feu, cela est démontré par les charbons qui restent; ceux-ci ont, en effet, à peu près le même volume que le corps avant sa combustion, mais ont un poids très différent.

« Les parties qui se consument s'en vont avec la fumée rejoindre les substances ignées, aqueuses ou terreuses; les plus légères sont transportées jusqu'à la région supérieure où se trouve le feu; celles qui sont un peu plus denses se répandent dans l'air; et, enfin, les plus grossières, après avoir été entraînées pendant un certain temps avec les autres, redescendent dans les régions inférieures et se mêlent avec les substances terreuses.

« L'eau aussi, lorsqu'elle est consumée par l'action du feu, se transforme en air, car les vapeurs qui s'élèvent d'une bouillotte échauffée ne sont autre chose que des molécules d'eau rendues plus ténues qui passent dans l'air.

« Il est donc rendu manifeste par ce qui précède que le feu dissout et transforme tous les corps plus denses que lui.

« De même, par les exhalaisons que produit la terre, des corps à molécules épaisses sont transformées en d'autres substances à particules plus ténues.

« La rosée n'est pas due à autre chose qu'à l'eau qui a été rendue plus ténue dans la terre par l'exhalaison de celle-ci; quant à cette exhalaison, elle provient de quelque substance ignée qui se trouve dans la terre et qui a la faculté d'en produire lorsqu'elle est échauffée par dessous par le soleil, surtout lorsque le sol est bitumineux ou sulfureux (les sources chaudes qui se trouvent dans le sol ont les mêmes causes); les particules les plus légères de la rosée passent dans l'air; les plus denses, après avoir été soulevées à quelque hauteur par la force de l'exhalaison, redescendent à la surface du sol quand celui-ci se refroidit par suite du retour du soleil.

« Les vents sont produits par une exhalaison excessive à la suite de laquelle l'air est tantôt repoussé, tantôt raréfié, et qui met en mouvement les régions de l'atmosphère qui se trouve à son contact immédiat.

« Ce mouvement de l'air, cependant, n'est pas partout d'une vitesse uniforme: il est plus violent aux abords du point où se produit l'exhalaison et où commence l'agitation; il s'affaiblit en s'éloignant; de même que les corps pesants, lorsqu'ils s'élèvent, se meuvent avec plus de rapidité dans les régions inférieures où se trouve la force qui les met en mouvement, et avec plus de lenteur dans les régions supérieures; lorsque la force qui les poussait originairement n'a plus d'action sur eux, ils reviennent à leur position naturelle, c'est-à-dire à la surface du sol. Si cette force continuait à les pousser en avant avec une vitesse constante, ils ne s'arrêteraient jamais; mais cette force diminue graduellement, comme si elle s'usait, et la vitesse du mouvement diminue avec elle.

« L'eau se transforme, en outre, en une matière terreuse: si nous versons de l'eau dans un trou en terre, après peu de temps l'eau disparaît, absorbée par la

substance de la terre, de manière à se mélanger avec elle et à se transformer en terre. Si quelqu'un prétendait qu'elle n'est pas transformée ou absorbée par la terre, mais expulsée par la chaleur soit du soleil, soit de quelque autre corps, il serait facile de le convaincre d'erreur ; car, si la même eau est placée dans un vase de verre, de bronze ou de toute autre matière solide, et exposée au soleil, au bout d'un temps considérable elle ne sera diminuée que d'une très faible quantité. L'eau se transforme donc en une matière terreuse : en effet, le limon et la boue ne sont que des transformations de l'eau en terre.

« Bien plus, les substances les plus subtiles sont transformées en plus grossières, comme il arrive à la flamme d'une lampe qui s'éteint faute d'huile ; nous la voyons pendant quelque temps s'élever ; elle semble faire des efforts pour atteindre la région qui lui est propre, les hauteurs de l'atmosphère, jusqu'à ce que, vaincue par la masse d'air qui la frappe, elle cesse d'aspirer à sa place légitime, et, mélangée et entrelacée avec les molécules de l'air, elle se transforme elle-même en air. Le même fait s'observe avec l'air ; car si un petit vase, renfermant de l'air et soigneusement clos, est placé dans l'eau, avec son ouverture en haut ; puis, qu'on le découvre de manière à permettre à l'eau de s'y précipiter, l'air s'échappe du vase ; mais, réduit à l'impuissance par la masse d'eau, il se mélange de nouveau avec elle et se transforme au point de devenir de l'eau.

« Dans les ventouses, lorsque l'air, en quelque sorte consumé et raréfié par le feu, sort par les trous des parois du verre, l'espace intérieur est rendu vide et attire à lui les matières qui l'avoisinent, quelle qu'en soit la nature ; mais, en soulevant légèrement la ventouse, l'air rentre dans l'espace vide, et aucune matière n'est plus attirée. Ainsi, ceux qui nient le vide absolu peuvent inventer beaucoup d'arguments sur ce sujet, et peut-être paraître raisonner d'une manière très plausible, tout en n'apportant pas de preuves tangibles.

« Si pourtant on montrait, au moyen de phénomènes sensibles, qu'il existe une chose analogue à un vide parfait, mais produite artificiellement ; que le vide existe dans la nature, subdivisé en particules minimes, et que, par la compression, les corps peuvent remplir ces vides subdivisés ; ceux qui présentent des arguments plausibles sur ces matières ne trouveraient plus un terrain solide pour asseoir leur opinion.

« Prenez un vase sphérique, formé d'une lame de métal d'une épaisseur suffisante pour n'être pas facilement bossuée, contenant environ huit cotyles (2 lit., 16). Après l'avoir soigneusement rendu étanche de tous les côtés, percez-y un trou, dans lequel vous insérez un tube étroit, en bronze, de manière à ne pas toucher la partie diamétralement opposée au trou et à laisser un passage pour l'eau. L'autre extrémité du tube doit dépasser le globe de trois doigts ($0^{m},057$), et le tour du trou par lequel le tube est introduit doit être luté avec de l'étain appliqué sur le siphon et sur la surface extérieure du globe, de sorte que, lorsqu'on veut souffler dans le tube, l'air ne puisse s'échapper hors du vase.

« Voyons ce qui va se passer. Le globe, ainsi que les vases que l'on considère généralement comme vides, contient de l'air ; et comme cet air remplit tout l'espace intérieur et exerce une pression uniforme sur toute la surface intérieure

du vase, s'il n'y existe pas de vide, comme certains le supposent, nous ne pourrons y introduire de l'eau ni une nouvelle quantité d'air, à moins que l'air contenu primitivement ne lui fasse place. Si nous voulons essayer de le faire de force, le vase, étant plein, éclatera plutôt que de permettre à cet air d'entrer; car les molécules de l'air ne peuvent être condensées, comme cela arriverait dans le cas où il y aurait des interstices entre elles, interstices grâce auxquels, par compression, le volume total deviendrait moindre. Cela n'est pas croyable s'il n'y a aucun vide : les molécules se pressant, par leur surface entière, les unes les autres et contre les côtés du récipient ne peuvent être poussées en avant de manière à former une chambre s'il n'existe pas de vide. Ainsi, par aucun moyen, rien du dehors ne peut être introduit dans le globe sans que quelque portion de l'air primitivement contenu s'échappe, si, comme le supposent nos contradicteurs, l'espace entier est rempli d'une manière complète et uniforme. Et cependant, si quelqu'un, introduisant le tube dans sa bouche, souffle dans le globe, il y fera entrer une grande quantité d'air sans qu'aucune partie de celui qui y était à l'avance ait d'issue ; c'est là un résultat que l'on peut toujours atteindre. Il est donc clairement démontré qu'une certaine condensation des molécules contenues dans le globe a lieu grâce aux vides qui s'y trouvent disséminés, condensation obtenue, il est vrai, d'une manière artificielle, par une introduction forcée d'air nouveau. Maintenant, si, après avoir soufflé dans le vase, nous appliquons la main contre la bouche et que nous couvrions rapidement le tube avec le doigt, l'air reste tout le temps renfermé dans le globe. En enlevant le doigt, l'air introduit ressortira avec un bruit assez fort, chassé au dehors, comme nous l'avons dit, par l'expansion de l'air primitif qui reprend sa position, grâce à son élasticité.

« De même, si nous faisons sortir l'air du globe par une succion à travers le tube, il viendra en abondance, quoique nulle autre matière ne prenne sa place dans le vase, ainsi que nous l'avons dit dans le cas des coupes ovoïdes. Par cette expérience, il est prouvé d'une manière complète que l'accumulation du vide s'accroît dans le globe, car les molécules d'air laissées en arrière ne peuvent se dilater dans les intervalles qui les séparent au point d'occuper tout l'espace laissé libre par celles qui ont été attirées à l'extérieur. Car, si elles prenaient quelque accroissement de volume sans l'addition de matière étrangère, on pourrait supposer que cet accroissement résulte de l'expansion, ce qui équivaut à une disposition nouvelle des molécules, par suite, de la production du vide. Mais on maintient qu'il n'y a pas de vide ; donc les molécules ne grandissent pas, car il n'est pas possible de supposer pour elles un autre mode d'accroissement. Il est donc évident, d'après ce qui a été dit, que certains espaces vides sont disséminés entre les molécules de l'air, et que, lorsqu'on les soumet à quelque force, elles se précipitent dans ces espaces, contrairement à leurs conditions naturelles.

« L'air renfermé dans un récipient, lorsque celui-ci est renversé dans l'eau, ne doit pas subir une forte compression ; la force qui le comprime est peu considérable, puisque l'eau, par elle-même, n'a ni un très grand poids ni un très grand pouvoir de compression. C'est ce qui démontre que, les plongeurs au fond

de la mer supportant sur leurs épaules un poids d'eau énorme, leur souffle n'est pas repoussé à l'intérieur par l'eau, quoique la quantité d'air contenue dans nos narines soit très faible. C'est ici le lieu d'examiner la raison que l'on donne de ce fait, que ceux qui plongent à de grandes profondeurs ne sont pas écrasés par le poids considérable de l'eau qu'ils supportent. Quelques personnes disent que le poids de l'eau est uniforme dans toute sa masse, mais cela n'explique pas pourquoi les plongeurs ne sont pas asphyxiés par l'eau qui est au-dessus d'eux. La raison véritable de ce fait peut se donner comme il suit: considérons la colonne de liquide directement au-dessus de l'objet soumis à la pression et qui est en contact immédiat de l'eau, comme un corps ayant le même poids et la même forme que le liquide qui est au-dessus de l'objet; supposons ce corps placé dans l'eau de telle manière que sa surface intérieure coïncide avec celle de l'objet soumis à la pression, et qu'il reste sur ce dernier de la même manière que le liquide qui le couvrait originairement, auquel il correspond exactement. Il est clair que ce corps ne fera pas saillie au-dessus du liquide dans lequel il est immergé, et qu'il ne plongera pas au-dessous de son niveau, car Archimède a démontré, dans son traité des « corps flottants », que les objets du même poids qu'un liquide donné, dans lequel ils sont plongés, ne devaient ni s'élever au-dessus de son niveau, ni plonger au-dessous, ni, par conséquent, exercer de pression sur les objets au-dessous. Puisqu'un tel corps, si on en écarte tous les objets qui exercent sur lui des pressions par dessous, reste stationnaire et n'a aucune tendance à descendre, comment pourrait-il exercer quelque pression ? De même, le liquide qui tient la place de ce corps supposé n'exerce aucune pression sur les objets au-dessous; car, en ce qui concerne le repos et le mouvement, ces deux corps ne diffèrent en rien l'un de l'autre.

« On peut aussi se rendre compte de l'existence d'espaces vides par les considérations suivantes : s'il n'y avait pas d'espaces semblables, ni la lumière, ni la chaleur, ni aucune autre force matérielle ne pourrait se frayer un passage à travers l'eau, l'air, ou n'importe quel autre corps ; comment, par exemple, les rayons du soleil pourraient-ils pénétrer à travers l'eau jusqu'au fond d'un vase ? Si ce fluide n'avait pas de pores, lorsque les rayons frappent avec force la surface d'un vase plein d'eau, ce liquide devrait nécessairement déborder : ce qui, cependant, n'a pas lieu. De plus, les rayons heurtant violemment la surface de l'eau, il ne devrait pas arriver que les uns soient réfléchis, tandis que d'autres pénètrent plus bas : or, on sait que ceux de ces rayons qui frappent contre les molécules d'eau sont, pour ainsi dire, repoussés et réfléchis, tandis que ceux qui se trouvent en contact avec des espaces vides, ne rencontrant que peu de molécules, pénètrent jusqu'au fond du vase. Une autre preuve de l'existence de vides dans l'eau, c'est qu'en versant du vin dans l'eau, on le voit se répandre à travers toute la masse de l'eau : ce qui n'arriverait pas si celle-ci ne présentait pas de vides. Encore un exemple : une lumière en traverse une autre ; en effet, lorsque plusieurs lampes sont allumées, tous les objets sont vivement éclairés, les rayons frappant dans toutes les directions les uns à travers les autres. Il est même possible de pénétrer à travers le bronze, le fer ou toute autre matière, comme il est facile de le voir dans le cas du poisson connu sous le nom de torpille Narké.

« Nous avons démontré la possibilité de produire un vide parfait, par l'application d'un vase léger à la bouche et par les ventouses des médecins. En ce qui concerne la nature du vide, quoiqu'il en existe bien d'autres preuves, nous devons considérer comme suffisantes celles que nous avons données et qui sont basées sur le témoignage de nos sens. Elles nous permettent d'affirmer que tout corps est composé de molécules très petites, entre lesquelles se trouvent des vides d'une étendue moindre que ces molécules elles-mêmes ; et nous sommes autorisés à dire qu'il ne peut exister de vide dans la nature que sous l'action de quelque force, et que toute portion de l'espace est remplie d'air, d'eau ou de toute autre matière. A mesure que l'une de ces molécules se déplace, une autre la suit et remplit le vide qu'elle a laissé; ainsi, le vide n'existe pas continu dans la nature sans l'intervention d'une certaine force ; et, nous le répétons, il n'y a rien d'absolument vide, mais ce vide peut se faire en violentant la nature. »

Faut-il croire, comme le pense M. de Rochas, que Moitrel d'Élément n'ait fait que copier servilement les expériences de Héron, sans citer celui-ci, ou bien supposer qu'il les a réinventées sans avoir eu connaissance des *Pneumatiques ?* Cette dernière supposition nous paraît plus probable. En tout cas, on ne peut nier que Héron connaissait parfaitement la manière de rendre l'*air visible.*

FIN DU PREMIER VOLUME

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER

CHAPITRE V

LES GRANDES LOIS CHIMIQUES

CHAPITRE VI

HYPOTHÈSES SUR LE MODE DE COMBINAISON DES CORPS

CHAPITRE VII

L'AFFINITÉ CHIMIQUE

OZONE

EAU

EAU OXYGÉNÉE

SOUFRE

ACIDE SULFUREUX

ACIDE SULFURIQUE

SÉRIE THIONIQUE

ACIDE HYDROSULFUREUX

ACIDE SULFHYDRIQUE

PERSULFURE D'HYDROGÈNE

SÉLÉNIUM

TELLURE

CHAPITRE III

CHLORE. — BROME. — IODE. — FLUOR

CHLORE

ACIDE CHLORHYDRIQUE

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

IODE

BROME

ACIDE FLUORHYDRIQUE

CHAPITRE IV

AZOTE. — PHOSPHORE. — ARSENIC

AZOTE

AIR ATMOSPHÉRIQUE

PROTOXYDE D'AZOTE

BIOXYDE D'AZOTE

ACIDE AZOTEUX

ACIDE HYPOAZOTIQUE

ACIDE AZOTIQUE ANHYDRE

ACIDE AZOTIQUE

ACIDE PERAZOTIQUE

AMMONIAQUE

CHLORURE D'AZOTE

IODURE D'AZOTE

PHOSPHORE

ACIDE PHOSPHORIQUE

ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE

ACIDE PHOSPHOREUX

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX

HYDROGÈNES PHOSPHORÉS

ARSENIC

ACIDE ARSÉNIEUX

ACIDE ARSÉNIQUE

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ

CHAPITRE V

CARBONE. — BORE. — SILICIUM

CARBONE

OXYDE DE CARBONE

Acide carbonique

BISULFURE DE CARBONE

BORE

ACIDE BORIQUE

SILICIUM

Laval. — Imp. et Stér. E. JAMIN, 41, rue de la Paix.


LANE MEDICAL LIBRA
This book should be returned on
the date last stamped belo

